



Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André **Estrutura e luminescência de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos modificados por iões lantanídeos**



**Maria Rute de Amorim
e Sá Ferreira André**

**Estrutura e luminescência de materiais híbridos
orgânicos-inorgânicos modificados por iões
lantanídeos**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos e Doutor António Luís Campos de Sousa Ferreira, Professores Associados do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Doutor Manuel João Senos Matias
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor João Fernando Alves Ferreira
Professor Catedrático da Escola de Ciências da Universidade do Minho

Doutora Maria Estela Miranda Faustino Malaquias Pereira
Professora Catedrática da Universidade de Aveiro

Doutora Verónica Cortez de Zea Bermudez
Professora Associada da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Doutor António Luís Campos de Sousa Ferreira
Professor Associado da Universidade de Aveiro

agradecimentos

O trabalho apresentado nesta tese é resultado da participação e colaboração de algumas pessoas e instituições. Assim, gostaria de em primeiro lugar, agradecer aos meus orientadores Prof. Doutor Luís Dias Carlos e Prof. Doutor António Luís Ferreira a oportunidade, o empenho pessoal e a confiança que em mim depositaram, ao longo dos últimos anos.

À Prof^a. Doutora Verónica de Zea Bermudez, pela síntese, realização e análise das medidas de FTIR . Gostaria, ainda de agradecer a sua disponibilidade e colaboração pessoal que foi indispensável para a elaboração deste trabalho. Ao Prof. Doutor Sidney Ribeiro agradeço o acolhimento e o seu empenho no estágio que realizei sob sua orientação, no laboratório de materiais fotónicos do instituto de química da UNESP. Agradeço, ainda, a análise e interpretação dos resultados de EXAFS. À Doutora Rogéria Gonçalves agradeço a preciosa ajuda experimental nas medidas de rendimento quântico. À Mestre Daniela Grando e família o meu muito obrigado, também. Neste contexto, agradeço a todo o grupo da pós-graduação, pessoal técnico e administrativo deste instituto o acolhimento e o apoio que sempre me disponibilizaram.

No âmbito do trabalho descrito nesta tese gostaria, ainda, de agradecer ao Doutor K. Dahmouche, do departamento de Química da UNESP, pela realização e análise das medidas de SAXS, ao Prof. Doutor João Rocha, do departamento de Química da Universidade de Aveiro, pela execução e apreciação dos dados de RMN.

Os meus agradecimentos são também dirigidos aos colegas e amigos Rui Nuno Pereira e Mestre Cristina Gaspar.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia agradeço a atribuição da bolsa de doutoramento e os subsídios para deslocação a conferências, bem como o financiamento do estágio no laboratório de materiais fotónicos da UNESP.

À Fundação Calouste Gulbenkian e ao Departamento de Física agradeço o apoio financeiro para deslocações efectuadas a conferências internacionais.

Por fim, um obrigado cheio de carinho para o Paulo que, mais uma vez, compartilhou comigo todo este trabalho.

A todos um bem hajam.

Maria Rute

resumo

O presente trabalho propõe-se caracterizar a estrutura e as propriedades de luminescência de um conjunto de redes híbridas orgânicas-inorgânicas. Estes materiais, denominados por di-ureiasils (ou di-uretanosils) são compostos por uma rede siliciosa ligada covalentemente por pontes de ureia (ou uretano) a cadeias orgânicas de diferente peso molecular. A morfologia destes materiais é baseada numa estrutura bifásica, induzida pela separação local entre as regiões orgânicas e os domínios inorgânicos siliciosos de dimensões nanométricas. Os híbridos são emissores eficientes de luz branca, à temperatura ambiente, resultante da singular convolução da emissão azul originada nos grupos NH das pontes de ureia (ou uretano) com a luminescência azul-violeta proveniente dos domínios siliciosos. O mecanismo subjacente a ambas as emissões é do tipo par dador-aceitador. O valor relativamente elevado do rendimento quântico absoluto da luminescência ($\approx 20\%$), quando comparado com outros fósforos emissores de luz branca, e a fácil sintonização da cor da emissão ao longo do diagrama de cor definido pela *Commission Internationale d'Eclairage*, CIE, através da variação de parâmetros físicos - comprimento de onda de excitação e temperatura - ou químicos - peso molecular e tipo de ligação entre os componentes orgânico e inorgânico - evidencia o potencial tecnológico destes materiais.

Na rede di-ureiasil, com dois comprimentos de cadeia orgânica foram incorporadas diferentes concentrações dos sais triflato de európio e de neodímio. Os di-ureiasils modificados por Eu^{3+} são fósforos emissores multi-comprimento de onda, onde a emissão dos catiões, caracterizada por riscas estreitas e finas na região espectral do vermelho, associadas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$, se sobrepõe à emissão azul-verde da rede híbrida. No caso do catião Nd^{3+} , à emissão da rede é adicionado um conjunto de riscas, na região espectral do infravermelho, $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2,11/2,9/2}$. Os mecanismos de transferência de energia que ocorrem entre a rede hospedeira e os catiões têm origem em dois processos distintos e independentes: banda de transferência de carga e centros emissores da rede (grupos NH e domínios siliciosos). A activação destes últimos processos de transferência de energia dependem fortemente da coordenação local do catiões. Nos di-ureiasils de maior comprimento de cadeia polimérica, onde os iões interagem preferencialmente com átomos de oxigénio dos grupos carbonilo das pontes de ureia (localizados junto dos centros emissores da rede híbrida) os processos de transferência de energia estão activos. No caso de cadeias orgânicas de menor peso molecular, onde os iões se coordenam, essencialmente, aos átomos de oxigénio das cadeias orgânicas (mais afastados dos centros emissores da rede) os mecanismos de transferência estão inactivos. A activação/desactivação dos processos de transferência de energia permite a sintonização controlada da cor da emissão, desde o vermelho até ao quadrante azul-verde do diagrama de cromaticidade, no caso do catião Eu^{3+} .

abstract

The present work focus on the characterization and on the structural properties of a series of organic-inorganic hybrids. The matrix of these materials, classified as di-ureasils (or di-urethanosils) includes urea (or urethane) cross-links between a siliceous backbone and polyether-based segments of different molecular weight. The hybrids' morphology is based on a biphasic structure, induced by local phase separation between organic-rich regions and nanometric siliceous domains. The hybrids display a bright white light room-temperature emission, resulting from an unusual convolution of distinct emissions originated in the NH groups and in the nanometer-sized siliceous domains. Both emissions revealed a recombination mechanism typical of donor-acceptor pairs. The relatively high external quantum yield ($\approx 20\%$), when compared with other white-light emitting phosphors and the ability to easily tune these emissions across the CIE, *Commission Internationale d'Eclairage*, diagram either by chemical - different polymeric chain length or cross-link - or physical approaches - changing the excitation wavelength or the temperature - emphasizes the hybrids' technological potential.

In the di-ureasil hybrids with two molecular weight different concentrations of europium triflate salt where incorporated. The di-ureasils modified by neodymium and europium triflate are full-color emitters in which the Eu^{3+} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ yellow-red straight lines merge with the hybrid host emission. In the Nd^{3+} case, the hybrid host emission is overlapped by a series of lines in the infrared spectral region, $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2,11/2,9/2}$. The energy transfer mechanisms between the cation and the hybrid arise from two different and independent processes: the charge transfer band and energy transfer from the host-emitting centers. The activation of the energy transfer mechanisms depends noticeably on the ion local coordination. For the di-ureasils with longer polymer chains energy transfer occurs as the cation coordination involves the carbonyl-type oxygen atoms of the urea bridges, which are located near the hybrids' host emitting centres. On the contrary, in the lower molecular weight di-ureasils the ions are coordinated to the oxygen atoms of the polymer chains, and, therefore, the distance between the hybrids' emitting centres and the metal ions is far enough to allow efficient energy transfer mechanisms. The activation/deactivation of the energy transfer processes allows the fine-tuning of the color emission, from the red to the green-blue region of the CIE diagram, in the case of the di-ureasils modified by Eu^{3+} .

*A meus pais,
A minhas irmãs,
Ao Paulo*

índice

o júri
agradecimentos
resumo
abstract
índice

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Perspectiva histórica, estado da arte, motivação e objectivos	1
1.2 Organização da tese	6

Capítulo 2 – Síntese

2.1 Método sol-gel	9
2.1.1 Introdução	9
2.1.2 Aspectos fundamentais	12
2.1.3 Parâmetros e evolução estrutural	16
2.2 Os di-ureiasils, di-uretanosis e aminosils	18
2.2.1 Síntese	19
2.2.1.1 Híbridos não dopados	19
2.3.1.2 Híbridos modificados por triflato de európio, triflato de neodímio e triflato de gadolínio	24

Capítulo 3 – Estrutura e morfologia

3.1 Introdução	27
3.2 Híbridos não dopados	28
3.2.1 Difracção de raios-X (XRD), difracção de raios-X a pequenos ângulos (SAXS),ressonância magnética nuclear do núcleo de ²⁹ Si (RMN),espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	28
3.3 Híbridos modificados por triflato de európio	41

3.3.1 XRD, FTIR, SAXS e estrutura fina de absorção de raios-X (EXAFS)	41
---	----

Capítulo 4 – Fotoluminescência dos híbridos não dopados

4.1 Introdução	53
4.2 Procedimento experimental	54
4.3 Luminescência de estado estacionário, resolvida no tempo e medidas de tempos de vida	57
4.3.1 Espectros de Excitação	75
4.3.2 Coordenadas de cor	80
4.3.3 Rendimento quântico absoluto da emissão	84
4.3.4 Mecanismos de recombinação	87

Capítulo 5 – Modelos de Recombinação

5.1 Introdução	99
5.2 Efeito da desordem	100
5.2.1 Densidade de estados	105
5.2.1.1 Forma da densidade de estados localizados	107
5.3 Modelos de recombinação	108
5.3.1 Modelo do hiato de termalização, E_{0t}	108
5.3.2 Modelo proposto por <i>F. Boulitrop</i> e <i>D.J. Dunstan</i>	114
5.3.2.1 Aplicação do modelo proposto por <i>F. Boulitrop</i> e <i>D.J. Dunstan</i> aos espectros de emissão dos di-ureiasils	118
5.3.3 Modelo da relaxação térmica entre estados localizados	119
5.3.3.1 Aplicação do modelo da relaxação térmica entre estados localizados ao α -Si:H	126
5.3.3.2 Aplicação do modelo da relaxação térmica entre estados localizados a outros semicondutores amorfos	129
5.4 Conclusões	134

Capítulo 6 – Fotoluminescência dos híbridos modificados por íons lantanídeos

6.1 Introdução	135
6.2 Estrutura electrónica e níveis de energia dos lantanídeos	136
6.3 As transições intra- $4f^N$	142
6.4 Parâmetros de intensidade de <i>Judd-Ofelt</i>	144
6.5 Procedimento experimental	146
6.5.1 Espectroscopia de emissão	146
6.5.1.1 Di-ureiasils modificados por triflato de európio	146
6.5.1.2 Di-ureiasils modificados por triflato de neodímio	153
6.5.2 Espectroscopia de excitação	156
6.5.3 Coordenadas de cor	161
6.6 Rendimento quântico absoluto da emissão	163
6.7 Transferência de energia	166

6.8 Primeira esfera de coordenação do catião Eu^{3+} nos di-ureiasils	172
6.8.1 Tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$	172
6.8.2 Número de moléculas de água pertencentes à primeira esfera de coordenação do ião Eu^{3+}	174
6.8.2.1 Cálculo do número de moléculas de água de coordenação	176
6.8.3 Relação entre a energia da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e a primeira esfera de coordenação	177
6.8.3.1 A primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} nos di-ureiasils	179
6.8.3.2 Cálculo dos parâmetros Ω_λ	182
6.8.4 Covalência do ião Eu^{3+} na primeira esfera de coordenação	184
6.9 Eficiência quântica da emissão do nível $^5\text{D}_0$	186

Capítulo 7 – Conclusões

7.1 Conclusões acerca do trabalho realizado	189
7.2 Sugestões de trabalho futuro	192

Apêndice

Apêndice I – Cálculo das coordenadas de cor da emissão	195
Apêndice II – Cálculo do rendimento quântico absoluto da emissão	201
Apêndice II – Lista de publicações resultantes do trabalho realizado nesta tese	205

Bibliografia	209
---------------------	-----

Capítulo 1

Introdução

1.1. Perspectiva histórica, estado da arte, motivação e objectivos

Desde o início da era industrial que a combinação das propriedades de componentes orgânicos e inorgânicos num só material se apresenta como um desafio. O aparecimento de processos químicos caracterizados por temperaturas de processamento baixas ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), em particular o método sol-gel, permite a síntese controlada de materiais híbridos multifuncionais, onde os componentes orgânico, inorgânico e, em alguns casos, biológico, são misturados a uma escala nanométrica. Os materiais híbridos são, usualmente, divididos em duas classes: (i) classe I, onde os componentes orgânico e inorgânico interagem fracamente, através de ligações de hidrogénio, forças de *Van der Waals* ou electrostáticas e (ii) classe II, onde os constituintes estão mais fortemente ligados do que na classe I, através de ligações covalentes ou iónicas. Entre as inúmeras vantagens destes materiais, destaca-se a boa estabilidade mecânica e térmica, o carácter amorfo induzido pela fase inorgânica e a flexibilidade e elevado poder de incorporação de catiões da fase polimérica. Como resultado da combinação num só material dos componentes orgânico e inorgânico, para além destas características individuais, surgem novas

propriedades resultantes da mistura. O conceito de híbrido tornou, assim, acessível uma nova área da ciência de materiais com importantes implicações no desenvolvimento de compósitos multifuncionais. A combinação adequada das condições de processamento com a escolha apropriada dos precursores orgânicos e inorgânicos permite a sintonização fina das dimensões dos domínios inorgânicos, da topologia e da morfologia dos materiais. Estes revelam-se, assim, potenciais candidatos para aplicações diversas em: optoelectrónica, janelas inteligentes, armazenamento óptico de informação, dispositivos baseados em óptica não linear, em revestimentos protectores, ou aplicações mecânicas e biológicas [1-50]. Apesar do número de aplicações comerciais em curso ser ainda diminuto [49,51,52], existem, actualmente, alguns híbridos já comercialmente disponíveis e utilizados como componentes na produção de dispositivos [48]. Exemplos de tais materiais incluem revestimentos resistentes ao desgaste para lentes poliméricas de uso oftálmico ou de uso instrumental (ampliação), produzidas pela *Ceratec* [48,49,53,54], sistemas térmicos ou ópticos, na região espectral do ultravioleta, UV, que permitem a formação de materiais híbridos a partir de resinas modificadas. Esta tecnologia é utilizada na formação de estruturas dieléctricas em mostradores de écran plano, comercialmente disponibilizados pela *Gelest* [48,55,56]. A *Orelis-Rhodia* comercializa membranas de dimensões nanométricas feitas de híbridos baseados em precursores de zircónia [57,58] e a *Fluka* vende enzimas preparadas via sol-gel [59]. Na indústria automóvel, os híbridos sol-gel são utilizados como revestimentos protectores da abrasão [48,60]. As perspectivas de aplicações tecnológicas destes híbridos, a nível das suas propriedades de revestimento anti-abrasão e resistente a riscos, levou já à formação de uma empresa subsidiária da *General Electric Plastics* e da *Bayer AG*, denominada *Exatec*, com vista à substituição do vidro em veículos automóveis por policarbonato revestido [61]. Outra aplicação para materiais orgânicos-inorgânicos multifuncionais são os revestimentos feitos a partir de híbridos transparentes, dopados com corantes, utilizados nos tubos de raios catódicos dos aparelhos de televisão da empresa *Toshiba* [62]. Finalmente, a transparência vítrea de alguns materiais híbridos permite a sua utilização como revestimentos para objectos de vidro [38,44,48,63,64]. Como exemplo, podemos referir a coloração de vidros através da aplicação de um revestimento de um material híbrido que está já disponível no mercado desde 1995 [65]. Este método é bastante flexível, na medida em que permite a coloração parcial ou total do objecto a revestir. A diversidade de corantes existente permite ter

disponível uma gama alargada de cores que não poderia ser produzida, na sua totalidade, pelos meios tradicionais. Este procedimento tem um reduzido impacte ambiental, já que estes objectos, nomeadamente garrafas, são tão fáceis de reciclar como as garrafas incolores (não revestidas). Têm, ainda, um custo de produção competitivo quando comparado com as técnicas de coloração tradicionais que envolvem óxidos de metais de transição tóxicos.

Ainda que não existam aplicações comerciais na área da fotónica activa, a comunidade científica que trabalha com materiais híbridos prevê, num futuro próximo, o desenvolvimento de aplicações neste domínio. Desde a publicação de *Canham*, em 1990, demonstrando a existência de emissão eficiente e sintonizável, à temperatura ambiente, de camadas de silício poroso [66], o interesse em materiais emissores de luz baseados em silício sofreu um crescimento elevado [67-70]. O desenvolvimento de um material opticamente eficiente e compatível com a tecnologia existente para o silício, permitindo a sua integração em dispositivos ópticos e electrónicos integráveis numa bolacha de silício, provocaria um enorme impacto no desenvolvimento das comunicações ópticas, computadores, écrans e tecnologias associadas [71]. Assim, de entre os vários tipos de materiais híbridos reportados nos últimos anos, os materiais híbridos cujo componente inorgânico é baseado em siloxanos têm, à partida, algumas vantagens para aplicações nesse domínio. Estes materiais apresentam propriedades mecânicas sintonizáveis, entre as características vítreas e poliméricas, e um desempenho óptico melhorado, face às propriedades individuais de cada componente. Podemos referir como exemplo de aplicações, dispositivos de comutação óptica e de armazenamento de dados [17,72-74], células fotoelectroquímicas e revestimentos para conversão de energia solar [75-77], materiais híbridos com elevada fotoestabilidade e eficiência para aplicação em emissão *laser* (acrónimo dos termos em inglês *light amplification by stimulated emission of radiation*) [78], respostas fotocrómicas rápidas [79], elevada e estável resposta óptica não linear de segunda ordem [80-84]. Estes materiais podem, também, ser usados como sensores de pH [85] ou de fibra óptica [86-88], díodos electroluminescentes [89] e estruturas de guia de onda fotoimpressas para óptica integrada [90-95]. Recentemente, foram publicados artigos de revisão sobre aplicações fotónicas de híbridos orgânicos-inorgânicos baseados em siloxanos e nanocompósitos [17,32,32,36,38,96-100].

Em particular, o conceito de híbrido foi utilizado na síntese de xerogeis orgânicos-inorgânicos, estáveis mecânica e termicamente, baseados em siloxanos e emissores eficientes de luz branca à temperatura ambiente, sem a incorporação de íons metálicos [101-114]. O desenvolvimento de écrans, mais baratos e menos agressivos para o meio ambiente, capazes de substituírem os centros metálicos emissores em utilização, é um desafio importante para uma nova geração de écrans planos. Este facto é claramente ilustrado pelo impacto provocado, na última década, pelos díodos emissores de luz baseados em polímeros conjugados [115-117].

No contexto anteriormente descrito, destacamos um conjunto de híbridos orgânicos-inorgânicos funcionalizados pelo grupo amina e denominados por, aminosil [103-104], di-ureiasil [107-109,112] e di-uretanosil [118]. Os aminosils são baseados no precursor 3-aminopropiltrietoxisilano, APTES, e os restantes híbridos são preparados a partir do precursor 3-isocianatopropiltrietoxisilano, ICPTES. Os aminosils preparados incorporam um conjunto de ácidos carboxílicos, tais como ácido fórmico, láctico [46] e acético [103,104]. Entre estes materiais encontra-se, tanto quanto é do nosso conhecimento, o fósforo emissor de luz branca com maior rendimento quântico reportado até ao momento ($\approx 35\%$) [46].

Nesta tese, os híbridos orgânicos-inorgânicos do tipo di-ureiasil e di-uretanosil vão ser caracterizados no que diz respeito às suas características estruturais, morfológicas e às propriedades de luminescência [107-109,112,119,120]. A caracterização destes materiais envolve o cálculo das suas coordenadas de cor [109] e do rendimento quântico absoluto da emissão [112]. Abordaremos, também, a origem química e os mecanismos físicos responsáveis pelas propriedades de emissão [120]. Este é um ponto crucial para a optimização das propriedades ópticas destes materiais.

Apesar do potencial tecnológico apresentado pela emissão de luz branca, obtida a partir de silicatos organicamente modificados, a maioria dos trabalhos publicados refere-se às propriedades de luminescência de matrizes híbridas modificadas por complexos de íons lantanídeos, procurando tirar vantagem da pureza da cor da emissão e do tempo de vida do estado excitado dos íons metálicos e, ainda, da melhoria observada nestas propriedades de emissão através da (i) estabilidade mecânica das amostras, quando compradas com geis convencionais de sílica, (ii) eliminação do carácter higroscópico e semicristalino observados nos filmes poliméricos preparados pelos processos tradicionais e (iii) a

possibilidade de incorporar concentrações superiores de sal face ao caso dos geis convencionais de sílica e filmes poliméricos. Tirando vantagem destas propriedades dos híbridos orgânicos-inorgânicos como matrizes hospedeiras, surgiram alguns trabalhos envolvendo a dopagem destas redes com íons lantanídeos, tendo sido reconhecido o seu potencial tecnológico, nomeadamente para aplicação em dispositivos moleculares para conversão de luz (LCDM, acrónimo da sua designação em inglês *light-conversion molecular device*) [121]. Os complexos de íons lantanídeos actuariam como antenas na região do espectral do UV e através de processos de transferência de energia a radiação absorvida pelos ligandos seria transferida para o catião que emitiria numa região espectral de menor energia (região do visível e/ou infravermelho). De entre os vários tipos de ligandos, destacam-se, pela sua eficiência, as β -dicetonas [15,17,38,75,77,121-131], a piridina e bipyridina [132]. Como catiões estão referenciados complexos de európio, Eu^{3+} , e térbio, Tb^{3+} , com ligandos do tipo anteriormente descrito e, ainda, sais de érbio, Er^{3+} , [133], neodímio, Nd^{3+} [134,135] e európio, Eu^{3+} [101,102,134,136-143], onde as propriedades de luminescência são estudadas na região do visível (Eu^{3+} , Tb^{3+}) e do infravermelho (Nd^{3+} , Er^{3+}).

Seguindo estes argumentos, esta tese apresenta a caracterização estrutural e óptica de um conjunto de híbridos do tipo di-ureiasil modificados por triflato de európio e triflato de neodímio, com comprimentos de cadeia polimérica diferentes. Este estudo foi realizado em função da concentração de catiões incorporados. A escolha do catião recaiu sobre o Eu^{3+} , pois as características dos seus níveis electrónicos permitem utilizá-lo como sonda estrutural local. De entre as suas propriedades mais importantes podemos destacar: (i) a existência de uma transição entre estados não degenerados ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$) que permite determinar, em grande parte dos casos, o número de locais de coordenação distintos; (ii) a existência de uma transição dipolar magnética ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) que, como tal, é independente do tipo e do número de átomos constituintes da primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} , podendo, por isso, ser utilizada como referência. Para além destes factos, a emissão vermelha associada a este catião é largamente conhecida pela seu elevado grau de cromaticidade e pela sua eficiência, como comprova a utilização deste catião como fósforo padrão na região espectral do vermelho. Aliás, na década de 50 sugeria-se que a televisão a cores só seria possível com um brilho satisfatório recorrendo a um fósforo que emitisse em torno dos 610 nm [144-146]. Hoje, é reconhecido que apenas o catião Eu^{3+} é capaz de

satisfazer tal requisito. A utilização de um fósforo de Eu^{3+} nos tubos de raios catódicos das televisões a cores contribui não só para um aumento do brilho das cores na região espectral do vermelho como, também, para a luminosidade total [144-146].

A escolha do catião Nd^{3+} teve por base o interesse existente na síntese de materiais híbridos emissores para aplicação no campo da óptica integrada. Nesta área, a emissão na região espectral do infravermelho é de grande importância. Assim, seria de elevado interesse a incorporação de catiões como o Nd^{3+} (ou Er^{3+}) em matrizes híbridas, baseadas em siloxanos. Porém, a existência de canais de desexcitação não radiativa dos estados excitados emissores destes iões é um problema presente nos poucos trabalhos reportados envolvendo híbridos dopados com estes catiões [17,147,148,149]. Porém, as redes híbridas orgânicas-inorgânicas, nomeadamente os di-ureiasils, podem contribuir para uma diminuição desses canais, pois são matrizes hidrofóbicas e com elevada capacidade de incorporação de catiões terras-raras. Mais ainda, dado que os di-ureiasils são emissores de luz branca, teríamos num só material emissão sintonizável entre a região espectral do visível e do infravermelho [134,135].

Uma segunda vertente do estudo dos di-ureiasils modificados por Eu^{3+} e Nd^{3+} consiste em caracterizar a rede hospedeira relativamente ao seu contributo para a melhoria das propriedades de emissão do catião (eficiência do estado emissor), relativamente ao sal de partida [138] e ainda os processos de transferência de energia entre a matriz hospedeira e os catiões [135,141].

1.2. Organização da tese

Esta tese está dividida em sete capítulos que descrevem a estrutura e luminescência de um conjunto de matrizes híbridas orgânicas-inorgânicas modificadas por catiões Nd^{3+} e Eu^{3+} , dando-se especial ênfase ao estudo deste último catião.

Neste primeiro capítulo, para além de se descrever o contexto em que se insere o tema da tese e os objectivos principais, é descrito, também, o estado da arte de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos baseados em siloxanos.

No segundo capítulo, o método sol-gel é descrito em termos dos seus aspectos fundamentais. A síntese dos di-ureiasils, di-uretanosils e dos híbridos modificados por triflato de európio e triflato de neodímio é apresentada em detalhe.

O Capítulo 3 descreve, de forma sucinta, a estrutura local dos híbridos orgânicos-inorgânicos di-ureiasils e di-uretanosils, através da combinação de resultados experimentais obtidos por difracção de raios-X (XRD) [107,120], difracção de raios-X a baixos ângulos (SAXS) [107,120], ressonância magnética nuclear de estado sólido do núcleo ^{29}Si , utilizando a rotação segundo o ângulo mágico (^{29}Si RMN MAS) [109,120] e medidas de espectroscopia de infravermelho (FTIR) [119,120]. Pretende-se que este capítulo forneça a informação morfológica e estrutural relativa aos di-ureiasils e di-uretanosils necessária a um melhor entendimento e interpretação das suas propriedades de luminescência, bem como estabelecer uma análise comparativa com a estrutura e morfologia de outros materiais híbridos orgânicos-inorgânicos similares. As técnicas experimentais utilizadas na caracterização estrutural das redes hospedeiras, XRD, SAXS [142], e FTIR [136,137,141], foram aplicadas, também, aos di-ureiasils modificados por íons lantanídeos. A influência da presença dos catiões na estrutura e morfologia da matriz hospedeira é, também, discutida neste capítulo. Com base nestes resultados e na técnica experimental de estrutura fina de absorção de raios-X (EXAFS) [137,143] a coordenação local do catião Eu^{3+} é discutida em função da concentração de sal incorporada e do comprimento da cadeia orgânica [136-138,141,143].

O Capítulo 4 apresenta, de modo detalhado, as propriedades de luminescência dos di-ureiasils, em modo estacionário e resolvido no tempo, e a caracterização do tempo de vida dos centros emissores [107-109,112,120]. Estas propriedades são comparadas com a emissão observada para os seus precursores e para outros híbridos estruturalmente semelhantes. As coordenadas de cor [109,120] e o rendimento quântico absoluto da emissão são calculados e estas propriedades são comparadas com as de outros híbridos orgânicos-inorgânicos [112,120]. Por fim, um mecanismo de recombinação é sugerido, para os diferentes centros emissores, tendo por base medidas experimentais, nomeadamente a variação da intensidade da emissão com a variação da potência de excitação [120].

No Capítulo 5, a emissão associada aos domínios siliciosos, nomeadamente o desvio para o vermelho do máximo de emissão com a diminuição da energia de excitação, é descrita por dois modelos teóricos, apresentados por outros autores para o caso do silício amorfo hidrogenado. As limitações destes modelos são apresentadas e discutidas e, neste contexto, é sugerido um modelo diferente visando um melhor ajuste entre os resultados

previstos por tais modelos e os dados experimentais. Este último modelo é aplicado aos diureiasils e a um conjunto de semicondutores amorfos, cuja energia de emissão em função da energia de excitação apresenta um comportamento similar ao observado para os híbridos estudados nesta tese.

O Capítulo 6 descreve as propriedades estruturais e de fotoluminescência dos diureiasils modificados por cátions Eu^{3+} [136,137,140-143] e Nd^{3+} [134,135]. A emissão da rede hospedeira e do cátion são analisadas em separado. Neste capítulo, é dada especial ênfase aos aspectos teóricos subjacentes à emissão do cátion Eu^{3+} , bem como à caracterização da primeira esfera de coordenação, a nível do número e tipo de primeiros vizinhos e do seu grau de covalência [137,138,141,143]. Esta discussão é feita em função da variação da concentração de sal incorporada. O rendimento quântico e as coordenadas de cor da emissão, resultante da sobreposição da luminescência dos centros emissores da rede e das riscas do cátion são calculadas, bem como a eficiência quântica do nível $^5\text{D}_0$ [141]. Por fim, os processos de transferência de energia são discutidos em função do local de coordenação dos íons Eu^{3+} [141] e Nd^{3+} [135].

No Capítulo 7 apresentam-se as conclusões finais do trabalho descrito nesta tese e são identificadas algumas sugestões perspectivando um trabalho futuro.

Os apêndices I e II descrevem, respectivamente o método usado para o cálculo das coordenadas de cor da emissão e do rendimento quântico absoluto da luminescência. O apêndice III apresenta a lista das publicações resultantes do trabalho realizado no âmbito desta tese.

Capítulo 2

Síntese

2.1. Método sol-gel [120]

2.1.1. Introdução

A combinação homogénea de componentes orgânicos e inorgânicos em materiais monofásicos é um objectivo antigo que data do início da era industrial. Os primeiros e mais conhecidos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos surgiram na indústria de tintas e de polímeros, onde os pigmentos e enchimentos inorgânicos eram dispersos em solventes orgânicos, a fim de se melhorarem as suas propriedades ópticas e mecânicas. Porém, o conceito de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos surge, recentemente, com o aparecimento de processos químicos inorgânicos caracterizados por temperaturas de processamento baixas ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) [1-6]. Esta propriedade do processo sol-gel permite o fabrico de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos quimicamente puros e de composição bem definida, através da incorporação de moléculas orgânicas de baixo peso molecular em estruturas inorgânicas, a temperaturas que não provocam a decomposição dos componentes orgânicos [1-39]. As propriedades macro e micro estruturais são controladas por parâmetros puramente experimentais como teor de água, teor e tipo de solvente e tipo de

catalisador. Além disso, existem comercialmente disponíveis precursores de elevada pureza, homogeneidade e reactividade.

Estes materiais híbridos orgânicos-inorgânicos combinam as propriedades mais importantes de cada constituinte, nomeadamente elevada transparência (carácter vítreo), possibilidade de preparação a temperaturas baixas (carácter polimérico) e excelente estabilidade mecânica e térmica, devido à presença de um esqueleto silicioso.

Uma das classificações aceites para estes materiais tem por base a natureza da interacção da ligação química entre as espécies orgânicas e inorgânicas. Assim sendo, existem duas famílias principais de híbridos orgânicos-inorgânicos: classe I e classe II. O primeiro tipo engloba os sistemas híbridos onde um dos componentes (orgânico, inorgânico ou biológico) está retido na rede formada pelo outro componente. Nestes sistemas, as interacções químicas são, essencialmente, do tipo de *Van der Waals*, ligações de hidrogénio ou electrostáticas. A figura 2.1 ilustra um exemplo de um híbrido do tipo I:

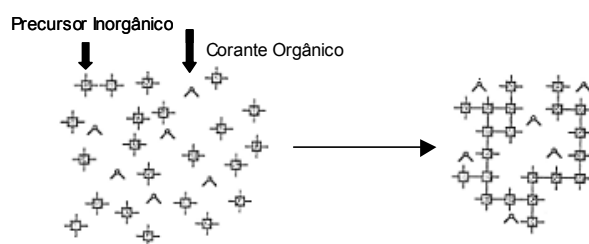


Figura 2.1 – Formação de um híbrido orgânico-inorgânico da classe I, através da incorporação de um corante orgânico numa matriz inorgânica. Adaptado da Ref. 15.

Como exemplo destes materiais, podemos referir sistemas compostos por corantes orgânicos com propriedades ópticas não lineares incorporados em redes inorgânicas como a sílica ou aluminosilicatos [150] que visam a melhoria das propriedades mecânicas do componente orgânico por incorporação de partículas inorgânicas. A síntese desta classe de híbridos permite, também, a obtenção de estruturas orgânicas-inorgânicas ordenadas por encapsulamento de moléculas orgânicas (e/ou polímeros) em redes inorgânicas (como a sílica ou o pentóxido de vanádio) que se orientam segundo direcções preferenciais [150], conforme se ilustra na figura 2.2.

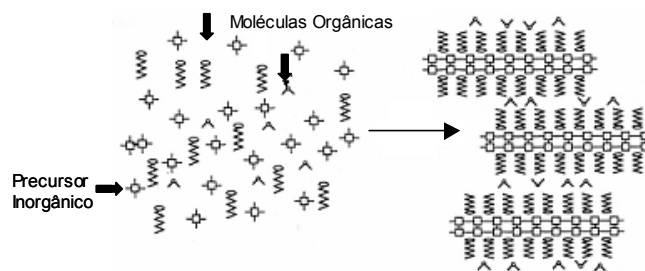


Figura 2.2 - Formação de uma estrutura ordenada de um híbrido orgânico-inorgânico da classe I. Adaptado da Ref. 15.

O segundo grupo, classe II, reúne os híbridos onde os componentes orgânico e inorgânico estabelecem ligações covalentes puras ou covalentes com características parcialmente iónicas. Por um lado, o componente orgânico fornece novas propriedades à rede inorgânica, nomeadamente flexibilidade, hidrofília e a modificação do índice de refração. Por outro lado, o esqueleto de sílica confere estabilidade mecânica. A figura 2.3 esquematiza um híbrido de classe II.

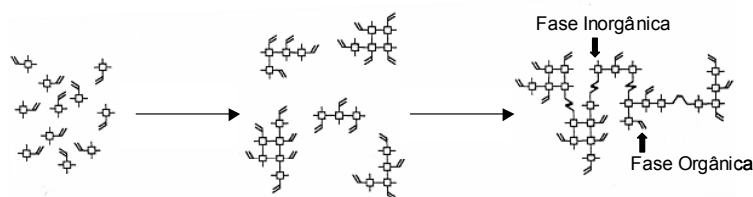


Figura 2.3 - Formação de um híbrido orgânico-inorgânico da classe II. Adaptado da Ref. 15.

Como exemplo, podemos referir os híbridos carboxílico-silicatos formados pela reacção anídrica entre o tetrametoxisilano, TMOS, e o tetraetoxisilano, TEOS, com diferentes variedades de ácidos carboxílicos [46] e a incorporação de grupos orgânicos, nomeadamente o grupo CH_3 , em xerogeis de sílica, usando, simultaneamente, a hidrólise e condensação do TEOS e do metiltrietoxisilano [47]. Um outro exemplo típico é o caso de materiais híbridos para aplicações ópticas, onde compostos orgânicos cromóforos são encapsulados numa matriz de classe II [45]. Ainda que o corante orgânico interaja com a matriz hospedeira via forças de *Van der Waals* ou por ligações de hidrogénio, as forças de ligação química entre a parte orgânica e inorgânica da matriz têm um forte impacto nas propriedades gerais do sistema, por isso este tipo de híbridos é, geralmente, classificado como pertencente à classe II.

2.1.2. Aspectos fundamentais

O método sol-gel é um processo de síntese química baseado em reacções de polimerização inorgânica que permite a dispersão de materiais inorgânicos em solventes, através do crescimento de polímeros oxo-metálicos [6]. Um sol é uma solução coloidal de partículas sólidas pequenas, com dimensões entre 1 e 200 nm, dispersas numa fase líquida. Um gel é um sólido constituído, no mínimo, por duas fases, de tal modo que a fase sólida constitui a rede onde a fase líquida é encerrada.

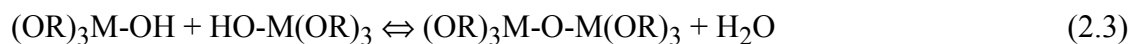
Neste processo, os precursores (compostos iniciais) são elementos metálicos rodeados por vários ligandos orgânicos. A classe de precursores mais utilizada consiste em soluções de alcóxidos metálicos pertencentes à família dos compostos organometálicos, sendo constituídos por um átomo metálico, M, ligado a ligandos orgânicos, R. O alcóxido metálico mais utilizado é o tetraetoxisilano (ou tetraetilortosilicato ou tetraetilortosilano) TEOS, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$. Os alcóxidos são amplamente utilizados, pois reagem facilmente com água, por reacções de hidrólise. Como resultado desta reacção de hidrólise, grupos hidróxido ligam-se ao ião metálico, originando a formação de um álcool. Dependendo da quantidade de água e de catalisador adicionada ao precursor, a reacção de hidrólise produz espécies parcialmente hidrolizadas, $\text{M}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$ (onde R simboliza um grupo orgânico alquilo)

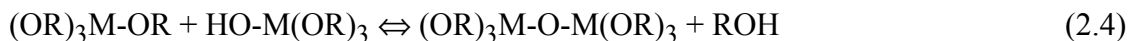


ou conduz à complexação completa:



Duas moléculas parcialmente hidrolizadas podem ligar-se por meio de uma reacção de hidrólise, libertando uma molécula pequena, tal como uma molécula de água ou de álcool:





A morfologia, a estrutura, bem como outras propriedades dos materiais sintetizados por esta via dependem da escolha dos precursores, da razão molar entre o teor de água e do alcóxido e da utilização, ou não, de um catalisador, como veremos na Secção 2.1.3. Um parâmetro determinante na estrutura final da macromolécula é a funcionalidade, f , do monómero, definida como o número de ligações que este pode estabelecer. Por exemplo, o composto $MR_2(OH)_2$ tendo dois grupos R não reactivos e dois grupos reactivos (ou instáveis), tem uma funcionalidade de 2. Este composto, ao sofrer polimerização, apenas formará estruturas lineares em cadeia ou em círculos. Se se tratasse de um monómero polifuncional ($f > 2$), as cadeias poderiam interligar-se formando estruturas tridimensionais. Aliás, a polimerização de monómeros tetrafuncionais e totalmente hidrolizados pode originar uma ramificação complexa do polímero. Em determinadas condições experimentais (por exemplo, baixa percentagem de água) apenas alguns dos quatro ligandos sofrerão condensação, provocando, assim, uma menor ramificação do polímero.

Após estas fases do método sol-gel, descritas pelas equações de (2.1) a (2.4), o sol caracterizado por uma viscosidade baixa vai gelificar. A passagem do sol a gel, corresponde a um aumento abrupto da viscosidade e ocorre no denominado *ponto de gelificação* [6].

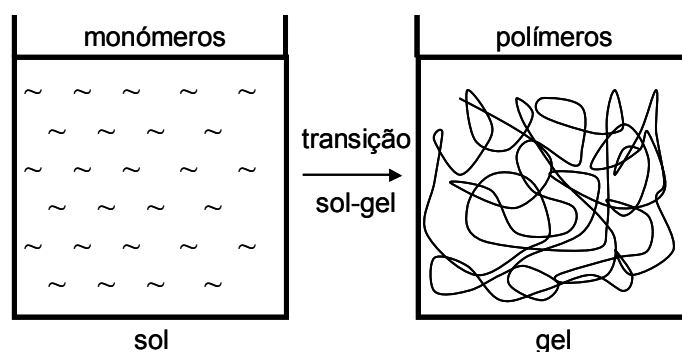


Figura 2.4 – Esquema da transição sol-gel (ponto de gelificação).

Existem diferentes tipos de geis que se distinguem pelo tamanho das partículas que o formam. No passado, o termo *coloidal* era utilizado para descrever um sol formado por

partículas densas de óxido e o termo *polimérico* referia-se a suspensões de moléculas ramificadas. Hoje em dia, o termo *particulate* é adoptado na descrição de um sol, cuja fase dispersa é composta por partículas sólidas não poliméricas.

Quando um monómero polifuncional ($f > 2$) estabelece ligações de forma aleatória ou quando ocorre a agregação de um sol *particulate*, formam-se estruturas com dimensão fractal. Uma massa fractal distingue-se de um objecto Euclidiano porque a sua massa, m , aumenta com o seu raio, r , de acordo com:

$$m \propto r^{d_f} \quad (2.5)$$

onde d_f é a dimensão fractal da massa do objecto. Para um corpo Euclidiano $m \propto r^3$, enquanto que para um objecto fractal $d_f < 3$. Assim, a densidade de um corpo fractal ($\rho \propto m/r^3$) decresce com o aumento do tamanho do objecto. A área de uma superfície fractal, S , aumenta mais rapidamente do que r^2 :

$$S \propto r^{d_s} \quad (2.6)$$

com d_s sendo a dimensão da superfície fractal. Objectos Euclidianos, como partículas esféricas densas, são formados em sistemas onde as partículas são parcialmente solúveis no solvente. Assim, os monómeros podem dissolver-se e precipitar continuamente até o equilíbrio da estrutura ser atingido. Em sistemas não aquosos, como soluções alcóxido-álcool-água, a solubilidade da fase sólida é de tal modo limitada que as reacções de condensação são virtualmente irreversíveis. Consequentemente, as ligações químicas formam-se aleatoriamente, não revertendo para a configuração de equilíbrio, originando agregados poliméricos de dimensão fractal.

Se um monómero forma mais do que duas ligações, não há um limite para o tamanho da molécula em formação. Se a molécula atinge dimensões macroscópicas, de tal modo que se expande sobre a solução, então esta substância é chamada de gel. O ponto de gelificação corresponde ao instante temporal em que ocorre a formação da última ligação que completa a macromolécula. Assim, um sol é uma substância formada por um esqueleto sólido e contínuo que encerra uma fase líquida. A continuidade do esqueleto confere-lhe elasticidade. Um gel pode, também, ser formado a partir de um sol *particulate*, sempre que

forças de dispersão atractivas obriguem a que estes se mantenham unidos, dando lugar à formação de uma rede. Geis poliméricos estão covalentemente ligados (forças permanentes), enquanto que geis do tipo *particulate* são constituídos por forças de *van der Waals* (forças reversíveis).

A gelificação pode ocorrer após o sol ser vazado num molde, permitindo assim que o gel tenha a forma desejada. Se a menor dimensão do gel for maior do que alguns milímetros, a amostra é designada por monolito. Em alternativa, a gelificação pode ocorrer por evaporação rápida do solvente, tal como acontece no caso da preparação de filmes e fibras.

Note-se, porém, que a formação de ligações não é interrompida no ponto de gelificação. Por um lado, inicialmente a rede favorece tal processo, ou seja, os segmentos da rede do gel movem-se de forma a aproximarem-se permitindo posterior condensação. Por outro lado, enquanto existir sol encerrado no gel, as partículas daquele continuam a agregar-se à rede do gel.

A finalização da síntese do material envolve, usualmente, algumas etapas como o envelhecimento do gel, a secagem, a desidratação e a densificação. Para que ocorra o envelhecimento do gel, este é mergulhado num líquido que permitirá que as reacções de policondensação prossigam durante um período que pode variar entre algumas horas e alguns dias. O envelhecimento do gel é uma etapa que conduz a alterações na estrutura e propriedades do gel. Este processo pode envolver reacções adicionais de condensação, precipitação e dissolução dos monómeros ou, ainda, transformações de fase das fases líquida e sólida. Durante o envelhecimento, alguns materiais apresentam uma diminuição de volume (ou sinérese - exsudação de um líquido de um gel) porque a formação de ligações ou a atracção entre partículas induz a contracção da rede e a expulsão do líquido pelos seus poros. A diminuição de volume que ocorre via sinérese ou durante a evaporação do líquido envolve a deformação da rede e o transporte do líquido através dos poros. A secagem sob condições normais de pressão e temperatura origina tensões capilares que provocam a diminuição do volume do gel. Este gel seco, usualmente denominado xerogel, sofre uma diminuição de volume cerca de 5 a 10 vezes do volume inicial do gel molhado. Se o gel molhado é colocado numa autoclave, onde é seco em condições supercríticas, os fenómenos de tensão capilar são minimizados bem como a diminuição do volume. Neste caso, o gel final é denominado de aerogel.

A maioria dos geis são estruturalmente amorfos, ainda que muitos cristalizem após aquecimento. Se, por hipótese, se pretender produzir cerâmicos pouco porosos, torna-se necessário proceder a um tratamento térmico a temperaturas suficientemente elevadas para causarem a aglomeração do gel.

Uma ampla variedade de estruturas, microestruturas e composições podem ser conseguidas através do método sol-gel, possibilitando diversas aplicações práticas. Entre elas, destaca-se a preparação de filmes finos como a mais importante utilização deste método.

De seguida, apresentam-se os parâmetros que condicionam a estrutura e propriedades dos geis.

2.1.3. Parâmetros e evolução estrutural

Brinker [151] analisou, detalhadamente, o efeito do controle dos parâmetros do processo sol-gel, tais como o tipo do radical orgânico R, a razão H_2O/Si , a natureza e concentração do catalisador e do solvente, na estrutura e propriedades dos silicatos.

As reacções de hidrólise são favorecidas na presença de agentes homogeneizadores (e.g., tetrahidrofurano, THF, álcoois, acetona, etc.) que se mostram particularmente eficientes na hidrólise de silanos contendo grupos orgânicos do tipo alcóxido volumosos.

A presença de catalisadores torna as reacções de hidrólise mais completas e rápidas. Apesar de a utilização de ácidos minerais e de amónia ser mais frequente, outros catalisadores como ácido acético e fluorídrico, hidróxido de potássio, alcóxidos de titânio e óxidos de vanádio são, também, utilizados. Em condições ácidas, a taxa de evolução de uma reacção de hidrólise decresce com o tempo, enquanto que em condições básicas a velocidade da reacção de hidrólise aumenta com o tempo. Apesar de a condensação de grupos silanois ocorrer termicamente, sem a necessidade de intervenção de catalisadores, estes são frequentemente utilizados com precursores organosilanos. Neste caso, os catalisadores aplicados com maior frequência são: a amónia, os ácidos minerais e hidróxidos de metais alcalinos. O recurso a uma catálise ácida ou alcalina vai condicionar o crescimento e a formação dos geis. É de esperar que o uso de solventes protónicos retarde as reacções de condensação na presença de catalisadores básicos e promova a condensação catalisada por um ácido. Os solventes apróticos devem produzir um efeito

inverso. A figura 2.5 esquematiza a formação de um gel, em condições ácidas e básicas, evidenciando as diferenças estruturais provocadas num caso e noutro.

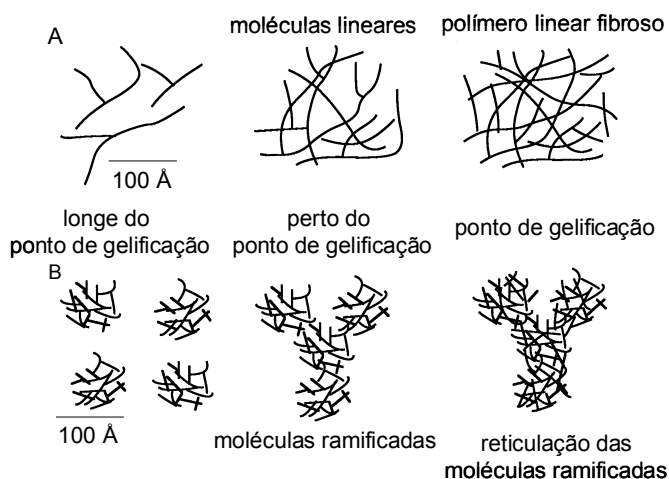


Figura 2.5 – Crescimento e formação de géis por: (A) catálise ácida e (B) catálise básica. Adaptado da Ref. 152.

Os efeitos estereoquímicos têm um grande contributo na estabilidade dos organosilanos. Qualquer problema relacionado com o grupo alcóxido, nomeadamente a sua ramificação, retardará o processo de hidrólise. A fim de analisar as consequências que advêm da presença de grupos substituintes volumosos nas reacções de condensação, consideraremos que durante o processo sol-gel a condensação pode ocorrer a partir de duas soluções de espécies diferentes (monómeros e oligómeros) que atingiram diferentes estados de hidrólise. Um aumento do comprimento ou ramificação da cadeia do radical alquilo ou a presença de grupos arilo (radicais orgânicos derivados de um hidrocarboneto aromático por perda de um átomo de hidrogénio) vai, geralmente, diminuir a taxa da reacção da condensação dos grupos triorganosilanois. A condensação de alcóxidos tetrafuncionais é, também, retardada com a presença deste tipo de substituintes, devido ao aumento do impedimento estereoquímico no estado de transição.

A hidrólise de precursores de alcóxidos ocorre para razões H_2O/Si entre 1 e 25. O efeito imediato do aumento da razão H_2O/Si é o incremento da reacção (2.1). Para taxas $H_2O/Si \leq 4$ o mecanismo de condensação que produz álcool é favorecido, enquanto que para $H_2O/Si \geq 4$ a formação de água, como resultado da condensação, é beneficiado.

Porém, o excesso de água pode conduzir a um processo de despolimerização, correspondente ao sentido inverso da reacção (2.3), denominado alcoólise.

Para acelerar o processo de secagem do gel, podem ser utilizados solventes como co-solventes com álcool.

De uma forma genérica, podemos afirmar que materiais com estruturas e propriedades diferentes podem ser obtidos pelo método sol-gel. Os materiais híbridos são compósitos, cuja particularidade reside no facto das suas propriedades macroscópicas resultarem da sinergia do componente orgânico e inorgânico. A denominação inicial proposta em 1984 para estes sistemas era *ormosil* [153] (palavra originada a partir dos termos em inglês *organically modified silicate*), aplicada aos híbridos de siloxanos organicamente modificados. Com o aumento e variedade dos precursores inorgânicos utilizados surge, nos anos 90, uma designação de carácter mais geral que designa estes sistemas como *ormocer* [154] (palavra originada a partir dos termos em inglês *organically modified ceramic*).

2.2. Os di-ureiasils, di-uretanosils e aminosils

Os sistemas preparados pelo método sol-gel, denominados por di-ureiasils e di-uretanosils, foram sintetizados pela primeira vez pela Prof.^a Doutora Verónica de Zea Bermudez [155] que sintetizou, também, as amostras utilizadas neste trabalho, no Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

Estes materiais são híbridos orgânicos-inorgânicos pertencentes à classe dos *ormosils*. Os di-ureiasils e os di-uretanosils possuem cadeias curtas de poli(óxido de etileno), POE, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$, e, aproximadamente, duas unidades de poli(óxido de propileno), PPO, $(\text{OCHCH}_3\text{CH}_2)$, ligadas, respectivamente à rede siliciosa por pontes de ureia, $(\text{NHC}(=\text{O})\text{NH})$, ou uretano $(\text{NHC}(=\text{O})\text{O})$. As cadeias de POE podem ter diferentes comprimentos, originando híbridos de diferentes pesos moleculares. Os aminosils contêm grupos amina básicos ligados à rede de sílica por intermédio de grupos propileno $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$.

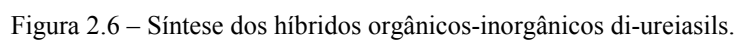
2.2.1. Síntese

2.2.1.1. Híbridos não dopados

A síntese dos di-ureiasils e di-uretanosils está, respectivamente esquematizada nas figuras 2.6 e 2.7. A primeira etapa da preparação dos di-ureiasils e di-uretanosils envolve a formação de ligações do tipo covalente entre o precursor alcoxisilano (3-isocianatopropiltriethoxysilano, ICPTES) e o segmento oligopolioxiethylénico, através da reacção entre o grupo isocianato do ICPTES e os grupos amina terminais de aminas duplamente funcionais (α,ω -diaminapoli(oxietileno-co-oxipropileno)) e os grupos terminais hidróxido de um poli(etilenoglicol), respectivamente [119]. Desta reacção, em THF, resultam os precursores híbridos com os componentes orgânicos e inorgânicos ligados por grupos de ureia ou uretano, denominados, respectivamente ureiapropiltriethoxysilano, UPTES, e uretanopropiltriethoxysilano, UtPTES. Foram utilizadas três diaminas com diferentes pesos moleculares, comercialmente designadas por jeffamine ED-2001® (com $a+c = 2,5$ e $b = 40,5$), jeffamine ED-900® (com $a+c = 2,5$ e $b = 15,5$) e jeffamine ED-600® (com $a+c = 2,5$ e $b = 8,5$), em que a , b , c são os parâmetros indicados na respectiva fórmula química, conforme se apresenta na figura 2.6. Na síntese dos di-uretanosils, foi utilizado poli(etilenoglicol) com dois pesos moleculares médios: 300 e 2000 g/mol, respectivamente com $m = 6$ e 45 (figura 2.7).

Numa segunda etapa da síntese, adicionou-se aos precursores, UPTES e UtPTES, uma mistura de etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, e H_2O , (razão molar Si: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: H_2O =1: 4: 1,5) para promover o início das reacções de hidrólise e de condensação que conduzem à formação do xerogeis, conforme se apresenta, respectivamente nas figuras 2.6 e 2.7.

Em simultâneo, foi, também, preparada uma amostra do tipo aminosil, cuja síntese está descrita na figura 2.8. Este híbrido foi preparado, à temperatura ambiente, através da mistura do precursor 3-aminopropiltriethoxysilano, APTES, com água e etanol (Si: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: H_2O = 1: 9,6: 1,5), utilizando o procedimento experimental descrito anteriormente para os di-ureiasils e di-uretanosils.



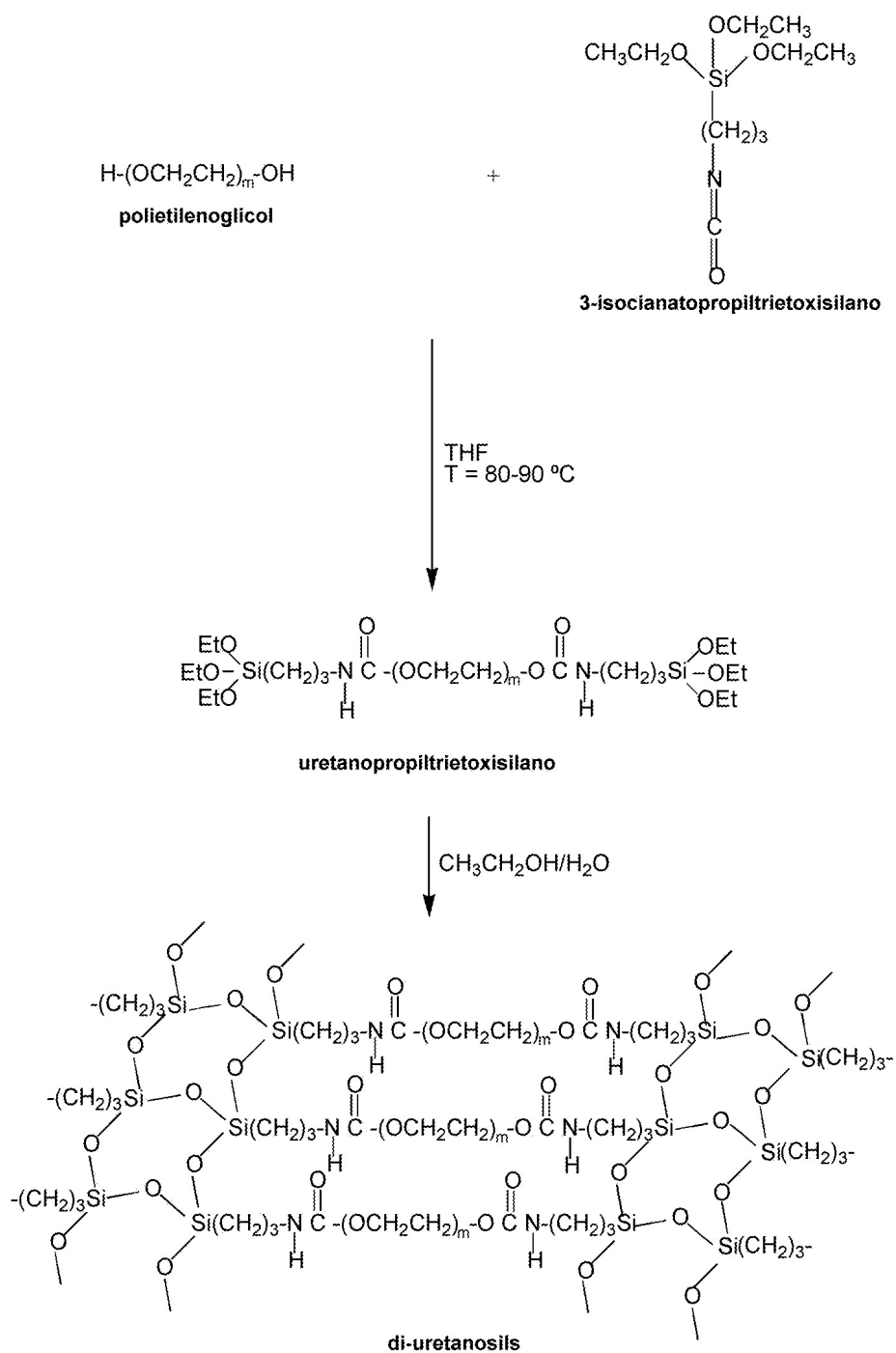


Figura 2.7 – Síntese dos híbridos orgânicos-inorgânicos di-uretanosils.

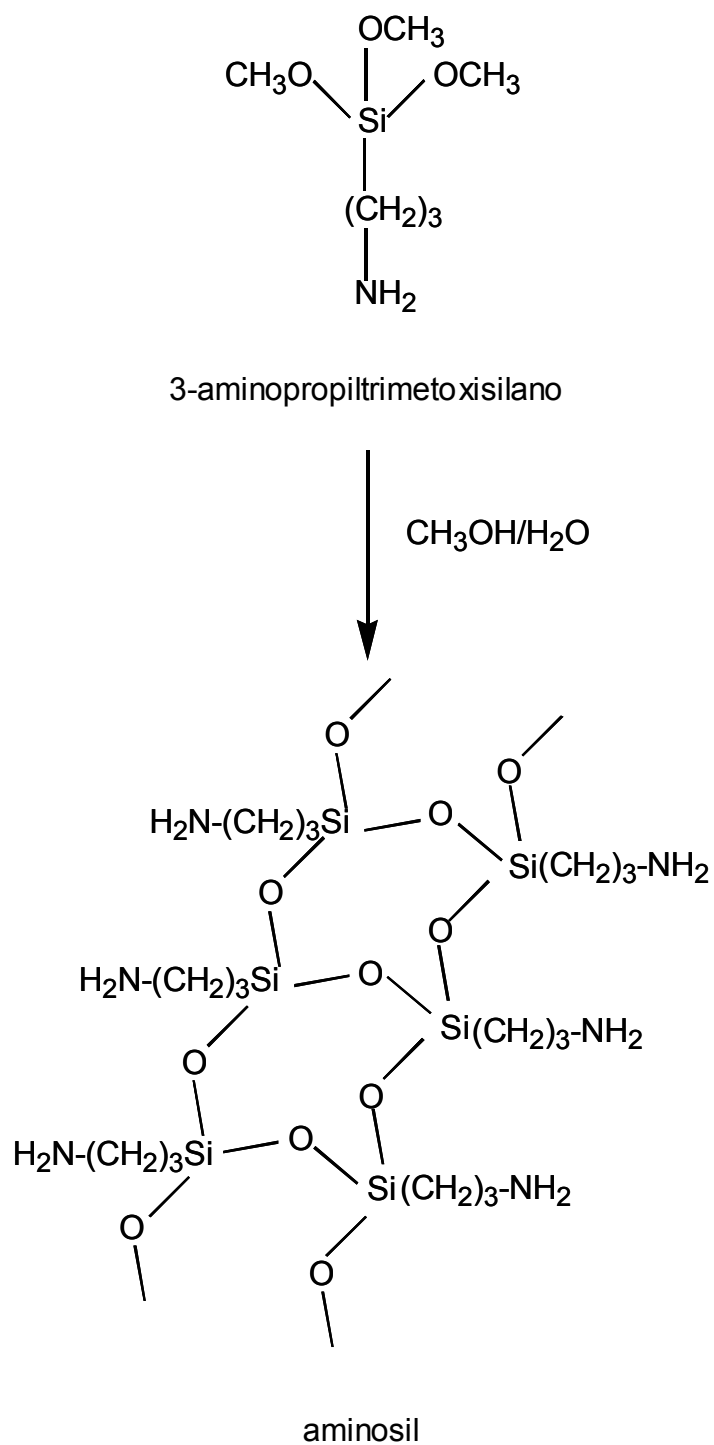


Figura 2.8 – Síntese do híbrido orgânico-inorgânico aminosil.

Como exemplo, descreve-se em detalhe a síntese do sistema di-ureiasil. Na primeira etapa da síntese, que visa a formação dos precursores UPTES foram dissolvidos, em 10 ml de THF, 2,5 g de jeffamine ED-2001® (ou jeffamine ED-900® ou jeffamine ED-600®). Estas soluções foram agitadas para uma melhor homogeneização. Em seguida, numa estufa, foram adicionados a esta solução 0,625 ml de ICPTES (ou 1,388 ml ou 2,081 ml, respectivamente). O frasco contendo esta solução foi fechado e a solução manteve-se sob agitação durante uma noite. A formação das ligações por ponte de ureia foi monitorizada por espectroscopia de infravermelho. Com o evoluir da reacção, observou-se um decréscimo da intensidade da banda de absorção, em torno de 2274 cm^{-1} , atribuída à vibração do grupo $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}=\text{C}=\text{O}$ e um aumento das bandas produzidas por grupos ureia (sobretudo entre ≈ 1750 e 1540 cm^{-1}). No segundo passo, foi adicionado ao UPTES um volume de 0,582 ml (ou no caso da amostras UPTES(900) e UPTES(600), respectivamente 1,293 ou 1,941 ml) de etanol e 0,067 ml (ou, respectivamente 0,149 ou 0,225 ml,) de H_2O , na proporção de 1 ICPTES : 4 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: 1,5 H_2O . Esta mistura foi agitada, durante 30 minutos, num recipiente selado e, em seguida, vazada para um molde de *Teflon*® e colocada numa estufa, onde ficou durante 24 horas. O molde foi, então, coberto com *Parafilm*® perfurado com a agulha de uma seringa para garantir uma evaporação lenta dos solventes, prevenindo o aparecimento de fracturas. Após algumas horas, ocorreu a gelificação e o molde foi transferido para uma estufa a $40\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de sete dias. A amostra foi, depois, envelhecida durante três semanas a $80\text{ }^\circ\text{C}$. O resultado final são monolitos transparentes, flexíveis, estruturalmente estáveis e de cor amarelada, tal como se mostra na figura 2.9.



Figura 2.9 – Fotografias do di-ureiasil U(2000) preparado via sol-gel.

Os materiais finais, os di-ureiasils e di-uretanosils, são, genericamente, identificados por U(Y) e Ut(Y'), respectivamente. U e Ut referem-se, respectivamente ao grupo ureia e uretano e Y indica, indirectamente, o comprimento da cadeia de PEO. Para os di-ureiasils temos $Y = 2000, 900$ ou 600 e para os di-uretanosils $Y' = 2000$ ou 300 . A amostra do tipo aminosil será designada por AMO.

2.2.1.2. Híbridos modificados por triflato de európio, triflato de neodímio e triflato de gadolínio

Os di-ureiasils de maior e menor comprimento de cadeia polimérica foram dopados com triflato de európio, $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, e nos di-ureiasils U(2000) e U(900) foi incorporado triflato de neodímio, $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. A dopagem dos di-ureiasils ocorre na segunda etapa descrita anteriormente, através da dissolução de quantidades variadas de sal na mistura de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e H_2O , na mesma razão molar de 1 ICPTES : 4 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: 1,5 H_2O , (figura 2.6).

Os híbridos dopados são identificados por $\text{U}(\text{Y})_n\text{M}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, em que M representa os catiões Eu^{3+} e Nd^{3+} , n indica a composição de sal, termo que representa a razão entre o número de átomos de oxigénio do tipo éter das cadeias poliméricas e o número de catiões M presentes, $n = [\text{O}]/[\text{M}]$ e Y refere-se ao peso molecular da jeffamine utilizada (600, 900 e 2000 g/mol). Os sistemas $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ e $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ foram sintetizados, respectivamente nas gamas de composição $20 \leq n \leq 200$ e $40 \leq n \leq 400$. Estes valores de concentração correspondem a uma variação da percentagem em peso de Eu^{3+} em relação à massa total do híbrido entre 4,79 e 0,58 % para $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ e entre 4,96 e 0,60 % para $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. No caso do sal de neodímio, foram preparadas as séries $\text{U}(900)_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ e $\text{U}(2000)_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ com $10 \leq n \leq 100$, correspondente a uma variação da concentração de Nd^{3+} versus a massa total do híbrido entre 1,5 e 9,7 % e 2,1 e 12,0 %, respectivamente para $Y = 900$ e 2000 . Nas tabelas 2.1 e 2.2 indica-se, respectivamente a percentagem em peso dos catiões Eu^{3+} e Nd^{3+} em relação à massa total do híbrido para a gama de concentrações sintetizada expressa em termos de n. Indica-se, também, na tabela 2.1, a razão entre o número de catiões Eu^{3+} e número de átomos de silício, uma vez que a concentração assim expressa será importante para a discussão da coordenação local do catião.

Foram, ainda, sintetizados dois di-ureiasils modificados por triflato de gadolínio, $Gd(CF_3SO_3)_3$, com $n = 80$, utilizando na sua síntese o mesmo procedimento referido anteriormente.

Tabela 2.1 – Concentração de catiões Eu^{3+} expressa em termos de n , da percentagem de catiões em relação à massa total do híbrido e o número de catiões Eu^{3+} por átomos de silício, para as séries $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$ e $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$.

$U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$			$U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$	
n	% Eu na massa total	número de catiões Eu^{3+} por átomos de silício	% Eu na massa total	número de catiões Eu^{3+} por átomos de silício
20	-	-	8,05	4,7
40	4,96	2,0	2,64	9,4
60	3,53	3,0	1,82	14,1
80	2,75	4,0	1,39	18,8
200	1,18	9,9	0,58	47,2
400	0,60	19,6	-	-

Tabela 2.2 – Concentração de catiões Nd^{3+} expressa em termos de n e da percentagem de catiões em relação à massa total do híbrido, para as séries $U(2000)_nNd(CF_3SO_3)_3$ e $U(900)_nNd(CF_3SO_3)_3$.

$U(2000)_nNd(CF_3SO_3)_3$		$U(900)_nNd(CF_3SO_3)_3$
n	% Eu na massa total	% Eu na massa total
10	12,0	9,7
40	4,7	3,4
60	3,4	2,4
100	2,1	1,5

Capítulo 3

Estrutura e morfologia

3.1. Introdução

Neste capítulo, a estrutura local dos híbridos orgânicos-inorgânicos di-ureiasils e di-uretanosils e a coordenação local do catião Eu^{3+} será descrita, através da combinação de resultados experimentais obtidos por difracção de raios-X (XRD) [107,120,136], medidas de espectroscopia de infravermelho (FTIR) [119,120,136,140,142,156], ressonância magnética nuclear de estado sólido do núcleo ^{29}Si , utilizando a rotação segundo o ângulo mágico (^{29}Si RMN MAS) [109,120] e difracção de raios-X a baixos ângulos (SAXS) [107,118,120,139,142,157,158]. Na caracterização do ambiente local do catião será, ainda, referida a técnica de estrutura fina de absorção de raios-X (EXAFS) [137,143]. As medidas de SAXS e EXAFS foram realizadas utilizando a radiação de sincrotrão, no Laboratório Nacional De Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, Brasil. Os resultados de SAXS e de EXAFS foram, respectivamente, analisados e interpretados pelo Doutor Karim Dahmouche e pelo Prof. Doutor Sidney Ribeiro, ambos do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, em Araraquara, S.P., Brasil. A espectroscopia de infravermelho foi realizada no departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, pela Prof.^a Doutora Verónica de Zea Bermudez e as medidas de RMN MAS foram

executadas no departamento de Química, da Universidade de Aveiro, pelo Prof. Doutor João Rocha. Assim sendo e atendendo a que o objectivo deste trabalho é a caracterização das propriedades de luminescência dos híbridos, a estrutura e morfologia dos di-ureiasils e di-uretanosils será abordada de forma pouco profunda. Pretende-se que este capítulo forneça a informação morfológica e estrutural necessária para um melhor entendimento e interpretação das propriedades ópticas dos di-ureiasils e di-uretanosils, bem como estabelecer uma análise comparativa com a estrutura e morfologia de outros materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. A caracterização estrutural do ambiente local em torno do catião Eu^{3+} por EXAFS complementará o estudo por fotoluminescência relativo à covalência da primeira esfera de coordenação em função do tamanho de cadeia polimérica da rede hospedeira e da concentração de Eu^{3+} .

3.2. Híbridos não dopados

3.2.1. XRD, SAXS, ^{29}Si RMN MAS, FTIR

Os difractogramas de raios-X, obtidos à temperatura ambiente, estão representados na figura 3.1 para os híbridos di-ureiasils e di-uretanosils [107,120].

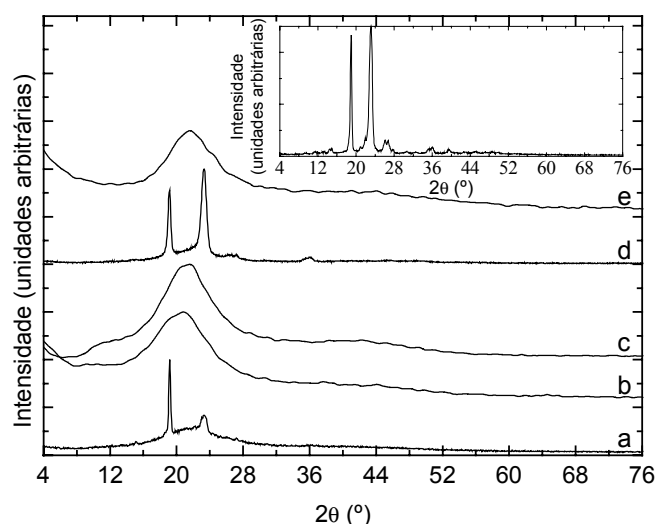


Figura 3.1 – Difractogramas de raios-X para (a) U(2000), (b) U(900), (c) U(600), (d) Ut(2000) e (e) Ut(300).

A figura inserida mostra o difractograma do PEG cristalino contendo, aproximadamente, 40,5 unidades repetitivas de oxietileno.

Conforme se observa na figura 3.1, o difractograma dos di-ureiasils U(600) e U(900) e do di-uretanosil Ut(300) são, principalmente, caracterizados por uma banda larga centrada em torno de 21,00 °, associada à presença de domínios siliciosos amorfos [107,120]. Para estes materiais, as cadeias poliméricas encontram-se num regime essencialmente desordenado, contrariamente ao observado no caso do di-ureiasil e di-uretanosil com maior comprimento de cadeia polimérica, respectivamente, U(2000) e Ut(2000). Para estes híbridos, embora se observe, também, uma banda larga como a referida para as restantes amostras, destacam-se dois picos estreitos e intensos, centrados a 19,15 ° e a 23,25 °. Estes dois picos são atribuídos à difracção de unidades cristalinas de oxietileno, OCH₂CH₂, conforme se pode concluir pela observação da figura inserida que mostra o difractograma de PEG cristalino que contém, aproximadamente, o mesmo número de unidades repetitivas de oxietileno (40,5) que os híbridos em análise. É de realçar que, embora os picos presentes no difractograma dos híbridos se encontrem, sensivelmente, na mesma posição dos dois picos mais intensos provenientes da difracção do PEG cristalino existe, entre eles, uma inversão relativa de intensidade, para o caso do di-ureiasil U(2000). Este facto pode estar relacionado com alterações na conformação do polímero aquando da sua incorporação na estrutura deste di-ureiasils [107,120].

Afim de caracterizar a banda presente nos difractogramas de todas as amostras, esta foi ajustada a uma função Gaussiana do tipo:

$$I_0(x) = \frac{i_0}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left[-2((x-x_c)/w)^2\right] \quad (3.1)$$

onde i_0 é uma constante, x_c representa o valor de x correspondente ao máximo de intensidade e w relaciona-se com a largura a meia altura, fwhm, por $(fwhm) = w\sqrt{\ln 4}$. No caso dos híbridos U(2000) e Ut(2000) os dois picos cristalinos foram, também, simulados, uma vez que se sobrepõem à banda dos domínios siliciosos. Este processo de ajuste mostrou que a posição da banda larga varia entre 20,36 ° e 21,75 ° [107,120].

Para estruturas amorfas a lei de *Bragg* relaciona, através de uma relação recíproca, a posição do pico de difracção com a unidade estrutural no espaço real, d , [157-159]:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (3.2)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ que, neste caso, é de 1,54 Å e θ é o ângulo de difracção dos fotões incidentes nos planos de *Bragg* da estrutura em análise. Usando a equação (3.2), determinaram-se as dimensões das unidades estruturais que compõem os domínios siliciosos: 4,2, 4,4 e 4,1 Å, respectivamente, para o U(600), U(900) e U(2000). Para os di-uretanossils, d varia de 4,1 para 4,2 Å com o aumento do comprimento da cadeia polimérica. Estes resultados são, aproximadamente, iguais ao valor reportado para a sílica vítrea, 4,2 Å [159,160]. Estas unidades estruturais são superiores ao comprimento das ligações Si-O, O-O e Si-Si, ou seja, respectivamente 1,62, 2,65 e 3,12 Å, o que indica a existência de uma ordem local que se estende além dos primeiros vizinhos (primeira esfera de coordenação) [107,120,159].

A equação de *Scherrer* permite obter uma estimativa para o comprimento de coerência, L , ao longo do qual a unidade estrutural sobrevive, através da seguinte equação [150-152]:

$$L = \frac{F\lambda}{(\text{fwhm})\cos\theta} \quad (3.3)$$

onde o valor de (fwhm) está expresso em radianos e F é uma constante que depende da forma dos domínios siliciosos. Assumindo que estes têm uma forma aproximadamente esférica, temos que $F = 0,94$ [157]. O comprimento de coerência dos domínios siliciosos obtido através da equação (3.3), varia entre 16,6, 16,1 e 20,5 Å, respectivamente, para os híbridos U(600), U(900) e U(2000), [107,120]. Para os di-uretanossils, as diferenças entre ambas as amostras são menores, já que se determinaram valores de 16,5 e 16,4 Å, respectivamente, para o Ut(2000) e Ut(300).

A técnica de SAXS é particularmente adequada ao estudo da estrutura destes híbridos, devido o seu carácter amorfo, às pequenas dimensões (< 1000 Å) dos agregados orgânicos e inorgânicos e à diferença de densidade electrónica entre as duas fases. O espalhamento de raios-X a baixos ângulos resulta do contraste entre as densidades

electrónicas de ambas as fases [107,118,120,139,142,157,158,162-166]. A intensidade de espalhamento, $I(q)$, pode ser descrita pelo produto de duas funções,

$$I(q) = P(q)S(q) \quad (3.4)$$

em que $P(q)$ depende da forma das partículas e $S(q)$ engloba a correlação espacial entre tais partículas. q é o módulo do vector de espalhamento: $q = (4\pi \sin \epsilon) / \lambda$, onde ϵ é metade do ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda da radiação incidente que, neste caso, é de 1,68 Å.

As curvas de SAXS medidas para os di-ureiasils estão apresentadas na figura 3.2.

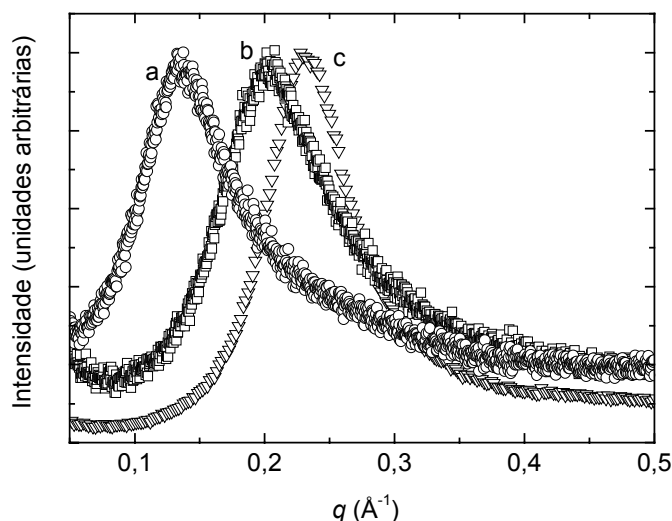


Figura 3.2 – Curvas de SAXS dos di-ureiasils (a) U(2000), (b) U(900) e (c) U(600).

As curvas de SAXS apresentam um único pico de interferência localizado a diferentes valores de q para os diferentes comprimentos de cadeia polimérica. O pico presente nas curvas de SAXS resulta do efeito de interferência na amplitude de espalhamento da radiação devido à existência de agregados espacialmente correlacionados e localizados na extremidade dos segmentos orgânicos [107,118,120,139,142,157,158]. A morfologia destes materiais é baseada numa estrutura bifásica, induzida pela separação local entre as regiões orgânicas e os domínios inorgânicos siliciosos modificados. Tal como é apresentado na figura 3.2, o máximo da intensidade de dispersão e a separação entre domínios, $d_s = 2\pi/q$, aumenta com o aumento do tamanho da cadeia polimérica. Este aumento foi, também, reportado para outras classes de materiais híbridos como,

ormolytes baseados em TEOS e PEG [167] e cerâmicos híbridos orgânicos-inorgânicos [161], suportando a hipótese de que o pico de interferência se deve ao espaçamento entre domínios, já que é de esperar que um aumento do comprimento da fase orgânica provoque uma maior separação entre domínios inorgânicos [161,167].

Através dos espectros presentes na figura 3.2, foram determinadas as distâncias médias entre os domínios siliciosos, d_s . Para os híbridos da classe dos di-ureiasils d_s é de 27,1, 29,1 e 40,0 Å, respectivamente, para U(600), U(900) and U(2000). Para a série dos di-uretanosils, apenas para o híbrido Ut(300) foram realizadas medidas de SAXS, determinando-se para d_s um valor de 15 Å [118].

Estes comprimentos de correlação indicam um grau de homogeneidade elevado na escala das medidas de SAXS. Na realidade, apesar de estas distâncias serem inferiores àquelas reportadas para outros *ormosils* [161,167-172], os valores de d_s estimados para os di-ureiasils de menor comprimento de cadeia, U(900) e U(600), e para o Ut(300) são da mesma ordem de grandeza dos observados para compósitos orgânicos-inorgânicos baseados numa mistura de TEOS com dietileno e tetraetilenoglicol [167] e baseados em misturas de TEOS e tetrametiloxisilano, TMOS, com poli(metilmatacrilato-co-[3-(metacriloxi)propil] trimetoxisilano), PMMSi [172].

É importante referir que para a série dos di-ureiasils e di-uretanosils foram aplicados métodos independentes envolvendo resultados de SAXS [118,120,142,157] e de XRD (utilizando a equação de *Scherrer* [107]) afim de estimar o raio médio dos domínios siliciosos R_p . Independentemente dos métodos utilizados, observou-se que R_p aumenta com o aumento do comprimento da cadeia polimérica [120,142,157].

A figura 3.3 apresenta os resultados das medidas de ^{29}Si RMN MAS de estado sólido do núcleo ^{29}Si para os híbridos do tipo di-ureiasil e di-uretanosil. Os ambiente locais, em torno dos átomos de silício, são identificados de acordo com a notação convencional T_n , onde n ($n=1,2,3$) é o número de átomos de Si ligados a átomos de oxigénio. Os espectros de todas as amostras indicam a presença de ambientes do tipo T_2 e T_3 estabelecendo a existência de duas estruturas principais, $(\text{SiO}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ e $(\text{SiO}_2)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, em torno dos átomos de Si. [109,120]. Apenas para o di-ureiasil de maior comprimento de cadeia polimérica, U(2000), se observaram evidências de um ambiente do tipo T_1 , $(\text{OSi})\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{OH})_2$. Tal, indica que o processo de condensação favoreceu a formação de estruturas ramificadas, em detrimento de segmentos lineares.

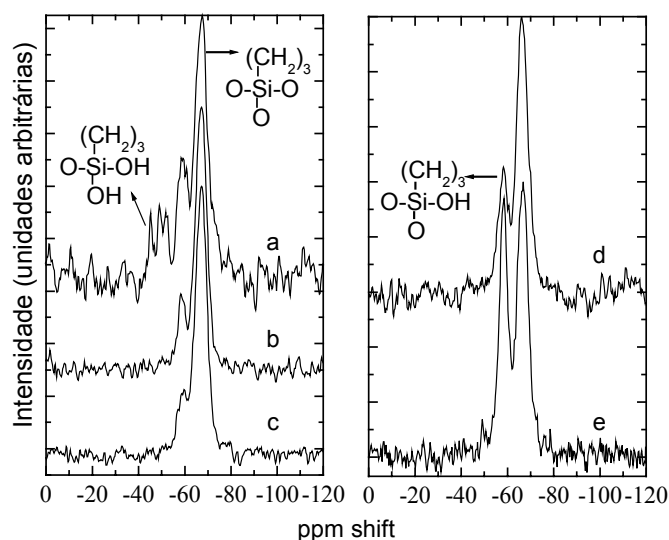


Figura 3.3 – Espectros de ^{29}Si RMN MAS dos di-ureiasils, (a) U(2000), (b) U(900) e (c) U(600), e di-uretanosils, (d) Ut(2000) e (e) Ut(300).

O grau de policondensação, c , é determinado por:

$$c = \frac{1}{3}(y_{T_1} + 2y_{T_2} + 3y_{T_3}) \quad (3.5)$$

onde y_{T_i} , $i = 1, 2, 3$, representa a percentagem de cada ambiente estimada por ajuste do espectro experimental medindo a área integrada de cada um dos ambientes. Os valores de c variam entre 76 % para o U(2000) e 96 % para o U(600) [109,120], tal como se mostra na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - O grau de policondensação, c , para os di-ureiasils e di-uretanosils calculado a partir da expressão (3.5).

	di-ureiasils			di-uretanosils	
c (%)	U(2000)	U(900)	U(600)	Ut(2000)	Ut(300)
	76	95	96	90	85

Estes resultados são semelhantes aos observados para outros híbridos orgânicos-inorgânicos, como os polisilsesquioxanos [14]. Outro grupo de investigadores [110,173], reportou valores para o grau de policondensação de um conjunto de híbridos do tipo di-

ureiasil preparados a partir de precursores orgânicos de PEO e de PPO, respectivamente iguais a 90 % e 70-80 %.

Finalmente, a técnica de absorção no infravermelho permitiu-nos complementar o estudo do componente orgânico que, até ao momento, foi apenas caracterizado por XRD. Os espectros de absorção obtidos para a jeffamine ED-2001® e jeffamine ED-600® estão representados nas figuras 3.4 A e B e os espectros de absorção dos di-ureiasils são apresentados nas figuras 3.5 A e B [119,120].

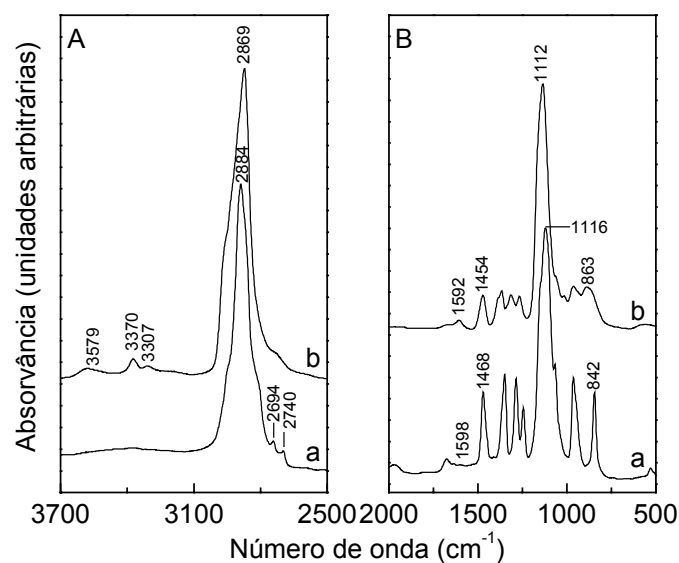


Figura 3.4 –Espectros de infravermelho médio de (A) elevada e (B) baixa frequência, medidos à temperatura ambiente, para (a) jeffamine ED-2001® e (b) jeffamine ED-600®.

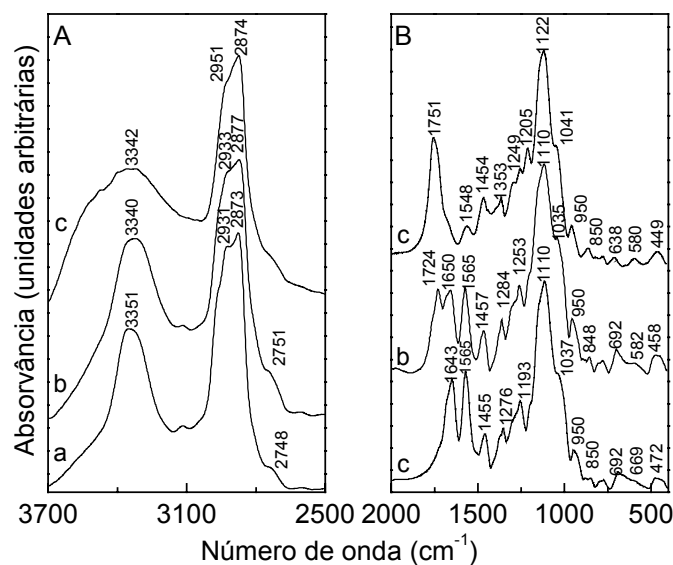


Figura 3.5 –Espectros de infravermelho médio de (A) elevada e (B) baixa frequência, medidos à temperatura ambiente, para os di-ureiasils (a) U(600), (b) U(900) e (c) U(2000).

Este estudo foi possível devido à menor percentagem de átomos de Si nos di-ureiasils (por exemplo, o precursor silicioso preparado a partir da jeffamine ED-2001® contém 92 átomos de carbono entre pontes de ureia e apenas 2 átomos de silício) e, por isso, as bandas observadas no espectro resultantes da vibração de ligações envolvendo átomos de Si são menos intensas do que as bandas derivadas da vibração das cadeias orgânicas.

Um dos resultados mais interessantes, está relacionado com a alteração da conformação das cadeias de oligopoli(oxietileno) dos precursores diamina, utilizados na síntese dos di-ureiasils, aquando da sua incorporação no esqueleto inorgânico [119]. O tipo de conformação das cadeias de POE e do seu composto análogo com menor peso molecular, PEG, no estado cristalino [174-181], no estado fundido [174-177,179,182-185] e em solução [175,185-187] foram alvo de um considerável número de publicações, envolvendo espectroscopia de infravermelho e de *Raman*. Em 1969, *Matsuura e Myaawa* [183,188] apresentaram resultados de espectroscopia de infravermelho e de *Raman* fornecendo informação acerca da estrutura da fase cristalina. Juntamente com dados de difracção de raios-X realizados em fibras orientadas, em 1964 por *Yoshihara, Tadokoro e Murahashi* [183,188] e, em 1969, por *Lin Parsons* [188], verificou-se que o POE cristalino apresenta uma estrutura helicoidal que se repete com um intervalo de 19.3 Å. Esta estrutura é constituída pela repetição de sete unidades de CH₂CH₂O, segundo a seguinte sequência de conformações *quasi-trans* (CC-CO), *trans* (CO-CC) e *gauche* (OC-CO), denominada pela sequência (TTG). *Matsuura e Miyazawa* [183] concluíram que no estado fundido apesar de a conformação esquerda, O-(CH₂)₂-O, se manter nesta fase alguns grupos assumem a conformação *trans* (TTT).

Os resultados referentes ao estudo dos di-ureiasils demonstraram, claramente, que o espectro da jeffamine ED-2001®, similar ao espectro observado para o PEG cristalino de elevado peso molecular, é altamente modificado pela incorporação desta diamina na rede siliciosa, conforme se mostra nas figuras 3.4 e 3.5.

Comparando o espectro da diamina e o espectro do U(2000), verificou-se que para os híbridos algumas bandas de absorção sofreram um alargamento e outras bandas tornaram-se pouco nítidas. Observaram-se, ainda, pequenos deslocamentos em frequência e o desaparecimento de alguns picos. Para frequências elevadas, o espectros dos híbridos assemelham-se aos observados para o PEG no estado líquido e, também, para a

jeffamine ED-600® que é um líquido viscoso à temperatura ambiente. *Matsuura* e *Miyazawa* reportaram [179] que na região espectral compreendida entre os 1500-800 cm^{-1} a fusão do PEG é acompanhada pelo crescimento em intensidade de quatro novas bandas, características do estado amorfo, produzidas por regiões de material desordenadas. A primeira dessas bandas, situada a 1326 cm^{-1} no espectro da jeffamine ED-2001®, sofreu um deslocamento para 1322 cm^{-1} nos espectros da jeffamine ED-600® e do U(600) e não é detectada para os híbridos U(2000) e U(900). A segunda banda, a 992 cm^{-1} , está presente apenas para a jeffamine ED-600®, apesar de deslocada para 997 cm^{-1} . O ombro observado para o U(600) e U(900) a 921 e 922 cm^{-1} , respectivamente, foi associado à terceira banda do PEG, a 915 cm^{-1} , indicativa de domínios amorfos. A quarta e última banda, a 810 cm^{-1} , é atribuída ao estado fundido do PEG e não foi detectada em nenhum espectro das diaminas ou xerogeis. Contrariamente ao observado no espectro da jeffamine ED-2001®, onde as cadeias de $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$ adoptam conformações regulares e ordenadas, as modificações encontradas para o espectro do U(2000) permitem-nos concluir que no material híbrido as cadeias de poli(oxietileno) alteram a sua estrutura helicoidal para uma nova estrutura menos ordenada, embora, no entanto, não apresente características de um estado completamente desordenado. Esta conclusão foi baseada no facto de os resultados experimentais obtidos para o U(2000) se assemelharem ao espectro do PEG líquido, da jeffamine ED-600® e do U(600) que contém menos unidades repetitivas de $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$, ou seja, apenas 8,5 em vez das 40,5 unidades presentes no di-ureiasil U(2000). Apesar destes resultados indicarem uma relaxação parcial da estrutura cristalina presente na diamina jeffamine ED-2001®, aquando da sua incorporação no híbrido a ausência para o xerogel U(2000) das bandas de absorção características do estado líquido sugere que, embora as moléculas como unidades estejam livres para rodar em torno do eixo do seu esqueleto, o movimento está condicionado (semi-rígido) em torno do eixo de ligação entre moléculas. Esta conclusão é consistente com a considerável redução de mobilidade das cadeias poliméricas imposta pela ligação via pontes de ureia à rede siliciosa. Assim sendo, as moléculas semi-rígidas tendem a formar regiões ordenadas, com ordem de curto-médio alcance, no U(2000). Tal significa que, para este material, as cadeia poliméricas têm uma mobilidade segmental superior às cadeias na diamina, apesar de a mobilidade das moléculas individuais não ser total. A ausência das bandas características do estado líquido, no espectro de absorção deste híbrido, em particular a banda situada a 992 cm^{-1} ,

elimina a possibilidade da estrutura *trans*, característica deste estado. Este resultado sugere que a conformação das cadeias de poli(oxietileno), incorporadas na rede siliciosa, mantém na sua grande maioria a sequência TGT própria do estado cristalino da respectiva diamina.

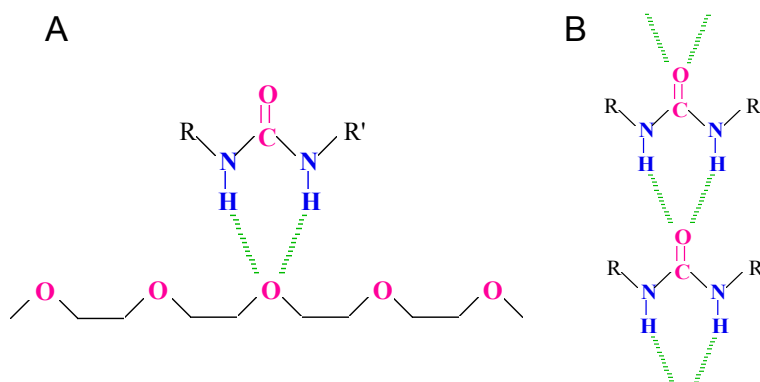
Os resultados experimentais demonstraram, claramente, que nos compostos com menor peso molecular, a diamina jeffamine ED-600® e o di-ureiasil U(600), as cadeias de polímero atingem a desordem completa, à semelhança do observado para o PEG no estado líquido. A observação das bandas características do estado fundido (a 1322 cm^{-1} para a jeffamine ED-600® e o U(600) e a 921 cm^{-1} apenas para o híbrido), confirmam a contribuição da conformação *trans*. O di-ureiasil U(900) tem um comportamento semelhante ao referido para o híbrido U(600).

O trabalho realizado por esta técnica envolveu, também, a análise dos modos de vibração dos grupos ureia. Estes resultados vão ser particularmente úteis na descrição da coordenação dos iões (Capítulo 6), onde estes modos de absorção serão estudados em função do aumento da concentração de sal incorporado. O número de trabalhos disponíveis na literatura envolvendo espectroscopia de infravermelho do grupo ureia em polímeros é diminuto. Assim, a atribuição dos modos de vibração ao grupo ureia foi baseada em resultados de absorção do grupo ureia em diversos compostos [189-196]. A estrutura mista dos di-ureiasils envolvendo cadeias flexíveis de poliéter ligadas a blocos siliciosos através de pontes de ureia e a forte tendência dos composto de ureia para se associarem (devido à presença no grupo ureia de três centros activos para colaborarem em ligações de hidrogénio fortemente direccionadas), leva-nos a comparar os resultados dos di-ureiasils com dados espectroscópicos reportados para ligações de hidrogénio em misturas poliméricas [204-205]. Apesar de terem sido analisadas as seis bandas características da ligação por pontes de ureia denominadas por bandas amida I, II, III, IV, V e VI são as duas primeiras que fornecem informação mais relevante, no que diz respeito à natureza e extensão da ligação de hidrogénio nos di-ureiasils. O modo de vibração amida I é altamente complexo, pois envolve contribuições dos modos de estiramento C=O e C-N e a deformação das ligações C-C-N [206]. Este modo é sensível à especificidade e intensidade da ligação de hidrogénio. Em geral, a banda envelope do modo amida I pode ser decomposta em componentes distintas originadas por ambientes C=O diferentes (associações terminais, agregados ou estruturas). O modo amida II é, fundamentalmente, associado com a flexão planar (usualmente, designado pelo termo em inglês *bending*) da

vibração N-H [206]. Este modo é sensível à conformação da cadeia e à ligação de hidrogénio entre moléculas, fornecendo, assim, informação acerca da força das ligações de hidrogénio.

Os dados experimentais relativos aos di-ureiasils apresentam uma região do modo amida I bastante complexa. Tal, deve-se ao facto de cada ligação por pontes de ureia possuir dois grupos N-H que se comportam de modo diferente, já que um está ligado a uma cadeia de propileno, ligado por sua vez à rede rígida siliciosa, enquanto que o outro grupo está ligado a cadeias flexíveis de poliéter. Na região espectral do modo amida I, foi identificado um mínimo de três componentes, a 1715, 1671 e 1641 cm^{-1} , para o U(600). Para o U(900) detectaram-se quatro componentes, a 1751, 1721, 1674 e 1641 cm^{-1} , enquanto que, para o U(2000) registaram-se três componentes individuais a 1750, 1716 e 1677 cm^{-1} . Assim sendo, quatro componentes centradas em torno de 1751, 1721, 1674 e 1641 cm^{-1} descrevem completamente a região amida I dos três di-ureiasils. A banda singular e intensa, medida a 1565 cm^{-1} , no espectro do U(600) e do U(900) foi associada ao modo de vibração amida II. Esta banda sofre um deslocamento para 1548 cm^{-1} e a sua intensidade é reduzida no caso do di-ureiasil U(2000). *Person* [207] demonstrou que esta redução de intensidade e o deslocamento para menores frequências está relacionado com uma diminuição da força das ligações de hidrogénio. Isto implica que estas ligações de hidrogénio, no caso do U(2000), são mais fracas do que o observado para os outros di-ureiasils. A posição da banda do modo amida I, no espectro do U(600), indica que a interacção entre os grupos N-H e os átomos de oxigénio dos grupos carbonilo, C=O, ou das cadeias poliméricas OCH_2CH_2 é estericamente favorável à formação de estrutura fortes e ordenadas envolvendo ligações de hidrogénio. Este efeito pode ser explicado atendendo a que como o U(600) contém um menor número de unidades de oxietileno do que os restantes di-ureiasils, a percentagem de grupos ureia é muito elevada, conduzindo a associações extensas entre estes grupos. A flexibilidade dos segmentos pequenos de poliéter distribuídos aleatoriamente permite que estes adoptem conformações espaciais adequadas que levam à formação de ligações fortes de hidrogénio. Os dados experimentais revelam que a presença de cadeias poliméricas semi-cristalinas no U(2000) conduz a uma situação oposta ao observado para o U(600). O desvio elevado para maiores frequências (108 cm^{-1}) da banda amida I, registado para o U(2000) relativamente ao di-ureiasil de menor comprimento de cadeia polimérica, é acompanhado por uma acentuada diminuição

A avaliação da proporção entre associações mediadas por ligações de hidrogénio do tipo ureia-poliéter e ureia-ureia para os três di-ureiasils, ajudou-nos a explicar o número de componentes de absorção e respectiva intensidade observada na região espectral da amida I. A componente mais intensa da banda de absorção da amida I, no espectro do U(2000), está situada a 1750 cm^{-1} . Esta componente foi atribuída à absorção de grupos ureia completamente desprovidos de qualquer ligação do tipo ponte de hidrogénio (ou N-H ou C=O). As restantes duas componentes, a 1716 e 1677 cm^{-1} , foram atribuídas à vibração dos grupos NHC(=O)NH , pertencentes às estruturas ureia-poliéter (figura 3.6 A). No U(600) formam-se estruturas ordenadas do tipo ureia-ureia (figura 3.6 B), originando a intensa componente a 1641 cm^{-1} . Como esta banda não é visível no espectro do U(2000), podemos concluir que não existem associações do tipo ureia-ureia.



A ausência da banda individual a 1750 cm^{-1} , no espectro do U(600), foi considerada uma indicação de que a extensão das ligações de hidrogénio ao longo do material é tal que não existem grupos C=O ou N-H livres. As restantes componentes da

banda de absorção amida I, a 1671 e 1715 cm^{-1} , são inerentes a estruturas ureia-poliéter do tipo (A) e (B) que, progressivamente, se tornam menos ordenadas. O comportamento intermédio do di-ureiasil U(900) é claramente evidenciado pelo envelope da banda de absorção da amida I composto por 4 componentes.

Estes resultados, envolvendo os grupos ureia, são particularmente interessantes e vão mostrar-se decisivos no entendimento das propriedades de complexação de iões, como se descreve na secção seguinte.

A figura 3.7 pretende ilustrar a morfologia dos di-ureiasils e di-uretanosils, determinada pela conjunção das técnicas experimentais referidas anteriormente.

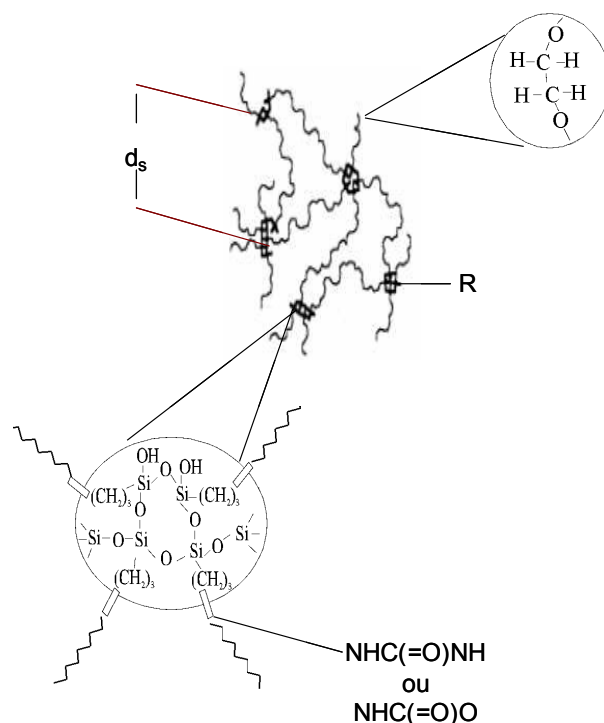


Figura 3.7 – Esquema da morfologia dos di-ureiasils e di-uretanosils. R indica o raio dos domínios siliciosos nanométricos e d_s a distância média entre estes.

Lianos e colaboradores reportaram um modelo estrutural similar ao proposto anteriormente para um conjunto de seis híbridos orgânicos-inorgânicos semelhantes aos di-ureiasils, formados por cadeias de PEO ou PPO, com três pesos moleculares diferentes, ligadas a um esqueleto silicioso via pontes de ureia [208]. O modelo estrutural proposto por estes autores teve por base a técnica experimental de fluorescência, baseada na incorporação de um corante orgânico que funciona como sonda local (*fluorescence*

probing technique). Esta técnica, aplicada em modo estacionário ou resolvido no tempo, tem sido sistematicamente usada no estudo de geis fluídos, caracterizados por domínios de dimensões nanométricas, estruturas homogéneas a nível macromolecular mas bifásicas e heterogéneas a nível microscópico, possuindo interfaces que separam domínios de carácter hidrófobo/hidrófilo. Os híbridos acima referidos foram estudados segundo esta técnica, usando como corante orgânico o pireno, tendo sido avaliadas as variações na sua estrutura em função do aumento do comprimento de cadeia. Os resultados mostram a existência de uma subfase orgânica, cujo volume aumenta com o aumento do comprimento da cadeia polimérica. Esta subfase, apenas para os híbridos de maior peso molecular, forma um agregado ligado por interacções hidrófobas. Resumindo, este modelo, compatível com apresentado para o caso dos di-ureiasils estudados nesta tese, é baseado em duas características principais: (i) os agregados siliciosos têm dimensões nanométricas e encontram-se dispersos numa fase orgânica que ocupa a maior parte do volume da amostra e (ii) a subfase orgânica forma um agregado ligado, possivelmente, por interacções hidrófobas. Este último ponto é apenas evidenciado para os híbridos de maior comprimento de cadeia. Ainda que os autores deste modelo não tenham explicado este último facto, de acordo com os dados de FTIR discutidos anteriormente para os di-ureiasils, podemos sugerir que as fortes ligações de hidrogénio que se estabelecem apenas para o di-ureiasil de menor comprimento de cadeia impedem a formação do referido agregado orgânico. Estes híbridos apresentam, por isso, uma rigidez das cadeias orgânicas superior ao existente nos híbridos com cadeias mais longas, dificultando a agregação.

3.3. Híbridos modificados por triflato de európio

3.3.1. XRD, FTIR, SAXS e EXAFS

A caracterização do ambiente local em torno do catião Eu^{3+} é resultado da reunião de um conjunto de técnicas experimentais como FTIR, XRD, SAXS e EXAFS.

Medidas de XRD mostraram que o comprimento da cadeia molecular afecta a estrutura local dos di-ureiasils. A figura 3.8 A evidencia que toda a série de di-ureiasils baseados na rede U(600) é totalmente amorfa. Tal como já observado para a matriz hospedeira (Secção 3.2), os difractogramas são constituídos por uma banda larga, em torno dos 21° , atribuída à difracção coerente originada pelo esqueleto silicioso. Contrariamente,

os di-ureiasils de maior peso molecular são caracterizados por dois picos estreitos característicos das cadeias poliméricas no estado cristalino (figura 3.8 B).

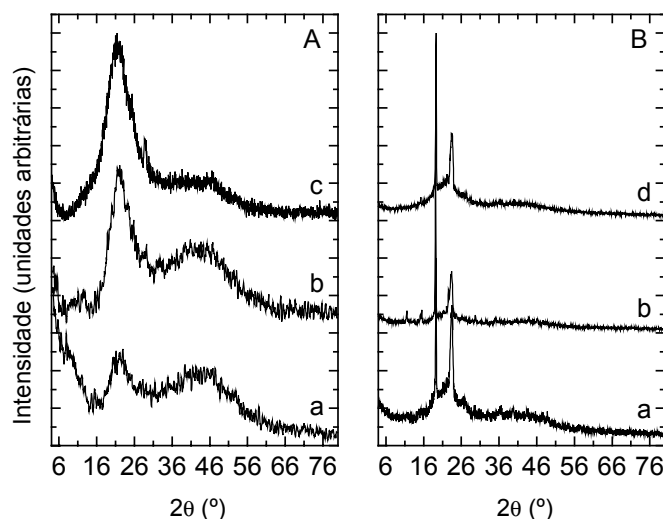


Figura 3.8 - Espectros de XRD, medidos à temperatura ambiente, para os di-ureiasils (A) $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$ e (B) $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$; (a) $n = 200$, (b) $n = 60$, (c) $n = 20$ e (d) $n = 40$.

Apesar de a posição destes picos ser, aproximadamente, a mesma que a posição observada para a rede $U(2000)$, 19,15 e 23,45 °, existe um aumento da intensidade relativa do segundo pico. Estes resultados indicam que a incorporação de sal não destrói a ordem cristalina das cadeias de poliéter, sugerindo fortemente que estas não estão envolvidas no processo de coordenação do sal. As cadeias poliméricas actuam, assim, apenas como agentes plastificantes. Juntamente com os dois picos cristalinos é possível observar, também, a presença da banda larga associada à difracção dos domínios siliciosos.

As conclusões anteriores, referindo a participação das cadeias poliméricas no processo de coordenação dos catiões Eu^{3+} , são corroboradas por medidas de absorção no infravermelho. Esta técnica experimental é muito útil na detecção de interacções, envolvendo os catiões e as cadeias poliméricas, em particular, a análise da região espectral do modo alongamento (designado, usualmente, pelo termo em inglês *stretching*) (1600-1800 cm^{-1}) da ligação CO (ν_{CO}) é muito utilizada na identificação da complexação de catiões em electrólitos poliméricos [142]. A análise da região espectral produzida por este modo vibracional, permite-nos igualmente concluir se a incorporação de iões metálicos induz algum grau de desordem nas cadeias poliméricas. Para além do estudo do envelope ν_{CO} foram consideradas detalhadamente as bandas produzidas pelas ligações via ponte de

ureia e pelo anião triflato. A absorção produzida pelos grupos ureia permite recolher informação relativamente à intensidade das ligações de hidrogénio e à possível coordenação dos íons Eu^{3+} aos átomos de oxigénio (tipo carbonilo) do grupo ureia. As figuras 3.9 e 3.10 mostram os espectros de absorção no infravermelho dos di-ureiasils $\text{U}(\text{Y})_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, com $\text{Y} = 600$; $n = 200, 60$ e 20 e $\text{Y} = 2000$, $n = 200, 60$ e 40 , respectivamente. Nestas figuras, incluem-se os espectros das respectivas redes hospedeiras ($n = \infty$) para uma mais fácil análise do efeito da incorporação do sal.

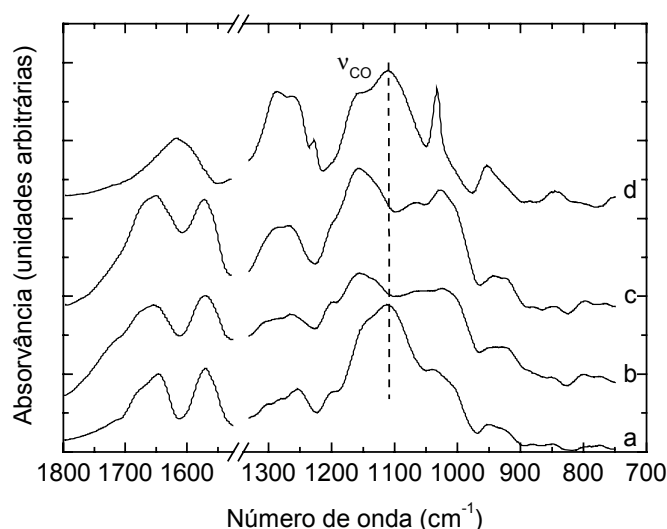


Figura 3.9 – Espectros de absorção no infravermelho, medidos à temperatura ambiente, para os di-ureiasils $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$: (a) $n = \infty$, (b) $n = 200$, (c) $n = 60$ e (d) $n = 20$.

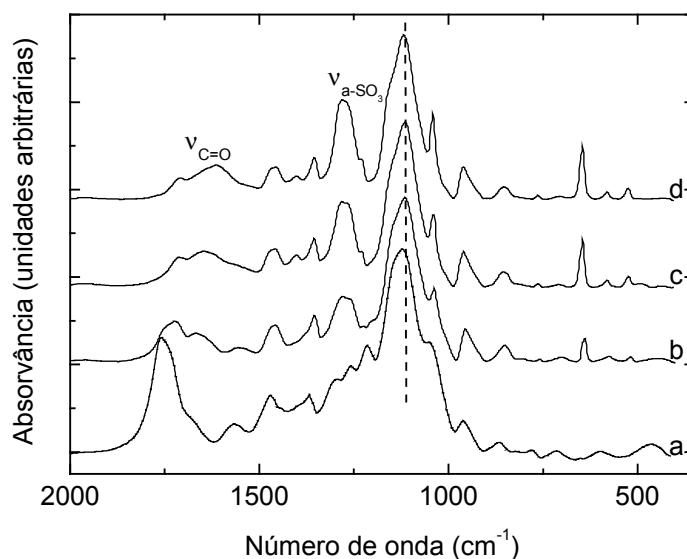


Figura 3.10 – Espectros de absorção no infravermelho, medidos à temperatura ambiente, para os di-ureiasils $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$: (a) $n = \infty$, (b) $n = 200$, (c) $n = 60$ e (d) $n = 40$.

Bandas produzidas pelo modo alongamento da ligação CO, ν_{CO} : Quando um átomo de oxigénio do grupo éter coordena iões metálicos, ocorre um deslocamento para menores frequências da banda centrada a 1100 cm^{-1} que é atribuída ao modo alongamento das unidades CO (ν_{CO}) das cadeias poliméricas não coordenadas [119,183,184]. A ordem de grandeza do deslocamento energético depende da força da interacção entre o catião e o polímero.

As interacções entre heteroátomos das cadeias poliméricas e os catiões podem, também, ser avaliadas pelas bandas de absorção produzidas na região entre os 800 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} originadas pela mistura dos modos de alongamento, ν_{CO} e ν_{CC} , das cadeias poliméricas e de oscilação (designado, usualmente, pelo termo em inglês *rocking*) dos grupos CH_2 . Alterações provocadas nesta região espectral indicam modificações na estrutura local do esqueleto polimérico. Como mostram os espectros (a) e (d), da figura (3.9), os aspectos mais importantes, nesta região, para a rede U(600) e o híbrido mais concentrado, $n = 20$, são: (i) uma banda de intensidade média centrada, respectivamente, a 950 e 948 cm^{-1} e (ii) um ombro, respectivamente, a 921 e 929 cm^{-1} . Estas duas bandas estão relacionadas, respectivamente, com o acoplamento dos modos de alongamento e de oscilação dos grupos CC e CH_2 , respectivamente. São também visíveis, ainda que com uma intensidade muito reduzida, duas bandas centradas a 879 e 850 cm^{-1} características destes dois modos de vibração. No espectro de absorção dos híbridos $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $n = 200$ e 60 , o ombro a 921 cm^{-1} , transforma-se numa banda de intensidade média a 918 cm^{-1} , enquanto que a banda a 950 cm^{-1} , aparece como um ombro em torno de 941 cm^{-1} . Quanto às duas bandas pouco intensas situadas a 879 e 850 cm^{-1} , presentes no híbrido mais concentrado, vemos que a sua frequência não é alterada pela inclusão de sal. Enquanto que a componente de maior frequência sofre um pequeno deslocamento para 881 cm^{-1} , o outro pico desloca-se para, aproximadamente, 847 cm^{-1} . Ambas as bandas tornam-se melhor definidas com a diminuição da concentração de sal incorporado.

Analisando, agora, esta região espectral para o caso dos híbridos baseados na rede U(2000) (figura 3.10), verificamos que existe um deslocamento para menores frequências da banda situada a 1122 cm^{-1} na matriz não dopada para 1110 cm^{-1} no caso dos híbridos dopados. Para estas amostras e, à semelhança do já referido para a rede hospedeira, não se detectam as quatro bandas características do estado amorfo ou fundido, ou seja, duas

bandas a 1326 e 992 cm^{-1} e dois ombros a 810 e 815 cm^{-1} . Assim, podemos afirmar que a estrutura das cadeias para estes materiais é similar à observada para o PEG fundido. Porém, a ausência das bandas acima mencionadas, mostra que a semi-rigidez das cadeias de poliéter induz, provavelmente, ordem local de curto-alcance, reduzindo a fracção de estruturas do tipo *trans*, características do estado fundido. Tal significa que a conformação das cadeias nos di-ureiasils modificados por triflato de európio retém a sequência TGT característica do estado cristalino, tal como os resultados de XRD já demonstraram (figura 3.8). Outro aspecto importante a salientar é o facto de não existir qualquer evidência de alteração no ambiente em torno dos oxigénios dos grupos éter, já que a banda a 1110 cm^{-1} não é alterada pela incorporação de $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. Contrariamente ao caso dos híbridos baseados na matriz U(600) que exhibe uma banda a 1073 cm^{-1} (atribuída a cadeias coordenadas) no caso do U(2000) os íons não se coordenam aos átomos de oxigénio das cadeias poliméricas.

Bandas produzidas pelas ligações via grupos ureia: a análise destas bandas vai ser dividida em duas regiões denominadas por amida I e amida II. Conforme o referido na Secção 3.2, a região amida I está relacionada com a vibração de um modo complexo que envolve contribuições dos modos de alongamento das ligações C=O, C-N e de modos de deformação dos grupos de C-C-N. O modo amida II resulta da convolução das vibrações provenientes da flexão no plano de N-H e do alongamento de C-N e CC.

Na Secção 3.2, atribuímos ao modo amida I da rede U(600) três componentes distintas: 1715 cm^{-1} (ombro), 1671 cm^{-1} (ombro) e 1641 cm^{-1} (banda intensa). Esta última componente foi atribuída à formação de estruturas ordenadas originadas pelo estiramento de ligações de hidrogénio fortes entre grupos ureia e os dois ombros a maiores frequência surgem devido a estruturas deste tipo, ainda que menos ordenadas. A predominância do primeiro tipo de estrutura está relacionada com o menor comprimento da cadeia polimérica, relativamente ao híbrido U(2000), já que a proporção de grupos ureia é nitidamente superior ao análogo de menor peso molecular. O modo amida II é representado pela banda intensa centrada a 1565 cm^{-1} . Estas bandas permanecem inalteradas, quer em termos de frequência quer em termos de intensidade, na presença de íons Eu^{3+} . Apenas para o híbrido mais concentrado, $\text{U}(2000)_{40}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, surgem pequenas perturbações destas regiões indicando que para esta concentração de sal, a interacção dos catiões trivalentes com os átomos de oxigénio dos grupos ureia pode estar a ocorrer.

Mais uma vez, o relatado anteriormente para os híbridos do tipo $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$, não se verifica para os di-ureiasils de maior peso molecular. Relembrando as características da matriz hospedeira, U(2000), (Secção 3.2) regista-se a presença de três bandas a: 1750 cm^{-1} (intensidade elevada), 1716 cm^{-1} (intensidade média) e 1677 cm^{-1} (intensidade fraca). O primeiro modo de vibração corresponde à absorção dos grupos ureia desprovidos de ligações via ligações de hidrogénio e os restantes dois modos são resultantes de vibrações dos grupos carbonilo inseridos em duas estruturas envolvendo ligações hidrogénio de grau de ordem crescente, respectivamente (figura 3.7). Tal como se mostra claramente na figura 3.10, a incorporação de sal provoca alterações nesta região espectral. No espectro do híbrido menos concentrado são detectadas quatro componentes: 1750 , 1716 , 1677 e 1639 cm^{-1} , sendo a segunda banda a mais intensa. A componente de maior frequência está ausente dos espectros dos restantes di-ureiasils, enquanto que a banda a 1716 cm^{-1} está presente em todos esses espectros, apresentando um deslocamento máximo de 6 cm^{-1} . A banda centrada a 1677 cm^{-1} não é detectada para $n < 200$. Para o híbrido mais concentrado, $U(2000)_{40}Eu(CF_3SO_3)_3$, surge uma componente em torno de 1623 cm^{-1} . O aparecimento de novas componentes na região de absorção do grupo ureia é uma confirmação inequívoca de que os iões Eu^{3+} se coordenam forte e preferencialmente aos átomos de oxigénio dos grupos carbonilo pertencentes aos grupos ureia, em toda a gama de concentração analisada, i.e., $400 \leq n \leq 40$. Estes resultados sugerem, por conseguinte, que as cadeias poliméricas não estão envolvidas na coordenação do sal na matriz U(2000).

Bandas produzidas pelo anião triflato: Esta região espectral foi analisada no caso particular dos híbridos com maior comprimento de cadeia polimérica. As bandas relativas aos modos alongamento simétrico, ν_sSO_3 , e assimétrico, ν_aSO_3 , do anião triflato *livre* ocorrem a 1031 e 1272 cm^{-1} , respectivamente [209,210,211]. O termo *livre* refere-se a aniões triflato que não participam na formação de pares iónicos. Quando um anião se coordena, o modo degenerado de ν_aSO_3 desdobra-se em duas componentes e a banda de ν_sSO_3 desloca-se para maiores frequências [209,210,211]. No anião triflato *livre*, os modos ν_sCF_3 e ν_aCF_3 ocorrem, respectivamente, a 1244 e 1157 cm^{-1} [209,210,211]. Esta última banda desloca-se, em geral, para 1165 cm^{-1} quando existe coordenação do anião triflato [209,210,211].

A banda associada com alongamento assimétrico do grupo SO_3 do anião livre a 1272 cm^{-1} não é detectada no perfil da banda para nenhuma amostra da série baseada no di-ureasil $\text{U}(2000)$, observando-se, contudo, distintamente duas bandas em torno de 1280 e 1254 cm^{-1} . Uma única banda relativa ao alongamento simétrico do grupo SO_3 desta ligação é observada a 1031 cm^{-1} . A absorção a 1244 e a 1157 cm^{-1} são, também, detectadas nos espectros do di-ureiasils modificados por triflato de európio. Esta última banda é atribuída ao alongamento dos grupos C-O das cadeias poliméricas e permanece inalterada com a variação da quantidade de sal incorporada, como já foi referido. As bandas de absorção em torno de 1280 e 1254 cm^{-1} foram atribuídas a duas componentes resultantes do desdobramento do modo degenerado $\nu_a\text{SO}_3$, após coordenação ao ião triflato. A ordem de grandeza do desdobramento (26 cm^{-1}), constante em toda a série, indica que a interação entre o catião e o anião é fraca. A banda a 1031 cm^{-1} indica que existem, também, íons triflato livres. A existência de aniões livres é suportada pela observações de duas bandas: (i) a 1244 cm^{-1} característica do modo $\nu_s\text{CF}_3$ e (ii) a 1157 cm^{-1} associada com o modo de alongamento assimétrico do grupo CF_3 .

A técnica de SAXS foi, também, utilizada nos di-ureiasils modificados por triflato de európio, $\text{U}(\text{Y})_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $\text{Y} = 2000$ e 600 . As figuras 3.11 A e B mostram os espectros obtidos para ambas as séries. Mais uma vez, o espectro da matriz hospedeira é apresentado para uma mais fácil análise do efeito da incorporação do sal [142].

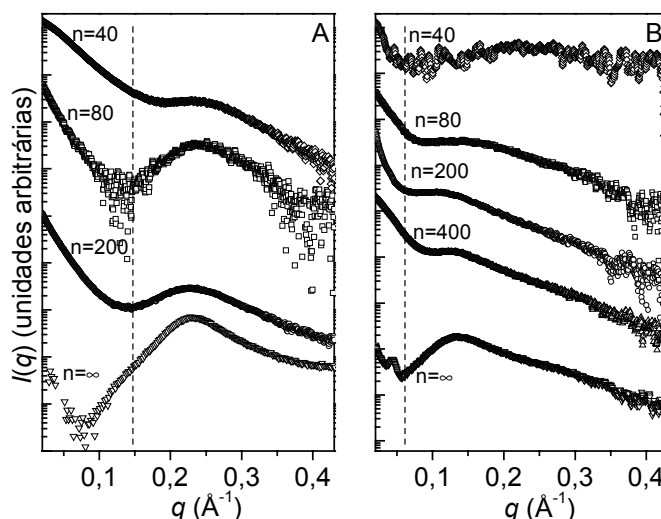


Figura 3.11 – Curvas experimentais de SAXS para os di-ureiasils (A) $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, com $200 \leq n \leq \infty$, e (B) $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, com $400 \leq n \leq \infty$.

Todos os difractogramas podem ser divididos em dois regimes: (i) zona de decréscimo da intensidade para valores de q pequenos, respectivamente, $q \leq 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ e $q \leq 0,07 \text{ \AA}^{-1}$, para os di-ureiasils baseados nos híbridos U(600) e U(2000) (assinalado na figura 3.11 com uma linha vertical a tracejado). A presença destes dois regimes foi, também, reportada para outros híbridos orgânicos-inorgânicos e nanocompósitos [164] e é característica da existência de uma estrutura hierárquica formada por dois níveis.

Os parâmetros estruturais, relevantes para o estudo da coordenação local dos cátions de Eu^{3+} , obtidos a partir das curvas experimentais de SAXS foram: a distância entre partículas, d_s , e o raio de giração da partícula R_{gi} , definido para partículas esféricas como sendo $R_g = \sqrt{3/5}R$, sendo R o raio da partícula e $i = 1, 2$ refere-se, respectivamente, ao primeiro (menor) e segundo (maior) nível estrutural. As figuras 3.12 A e B mostram a variação de R_{g1} e de d , para ambas as séries de di-ureiasils.

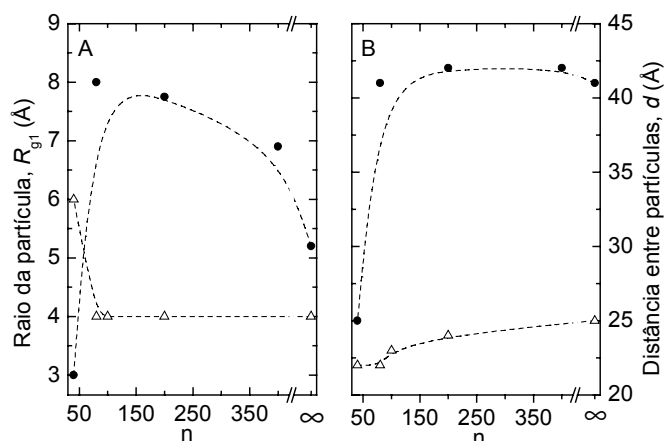


Figura 3.12 – (A) Raio de giração para o primeiro nível estrutural hierárquico R_{g1} e (B) distância entre partículas d , em função da concentração de Eu^{3+} , para os di-ureiasils (Δ) $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$ e (\bullet) $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$. As linhas tracejadas são guias visuais.

Para a série $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$ identificam-se dois regimes de variação distintos para R_{g1} e d . Para $n \geq 80$ observa-se uma diminuição de d com o aumento da concentração do ião, enquanto que R_{g1} se mantém, aproximadamente, constante. Para concentrações superiores ($n = 20$ e 40) observa-se um aumento de R_{g1} enquanto que d se mantém constante. Os parâmetros estruturais para os híbridos do tipo $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$, apresentam um comportamento diferente, ou seja, com a variação de $n = 400$ até $n = 60$,

R_{g1} aumenta e d mantém-se constante. Para $n = 40$, observa-se um decréscimo dos dois parâmetros estruturais.

O segundo nível estrutural, determinado a partir dos valores de q pequenos ($q \leq 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ e $q \leq 0,07 \text{ \AA}^{-1}$, para os di-ureiasils baseados nos híbridos U(600) e U(2000), respectivamente) corresponde aos agregados formados pelas partículas siliciosas individualizadas pelo primeiro regime estrutural. Para estes agregados foi determinado um valor de R_{g2} de $75 \pm 10 \text{ \AA}$, para todos os di-ureiasils em análise [142]. É de referir que este modelo estrutural tem por base unicamente resultados de SAXS, não existindo ainda medidas e resultados completos que o validem de uma forma mais substancial.

Sumariando, a incorporação de Eu^{3+} nos di-ureiasils induz a formação de agregados, cujo raio médio vale R_{g2} , formados por partículas primárias siliciosas de raio R_{g1} e separadas por uma distância d . Este modelo é ilustrado na figura 3.13, onde se sugere que a incorporação de Eu^{3+} promove uma separação parcial de partículas siliciosas de dimensões nanométricas [142].

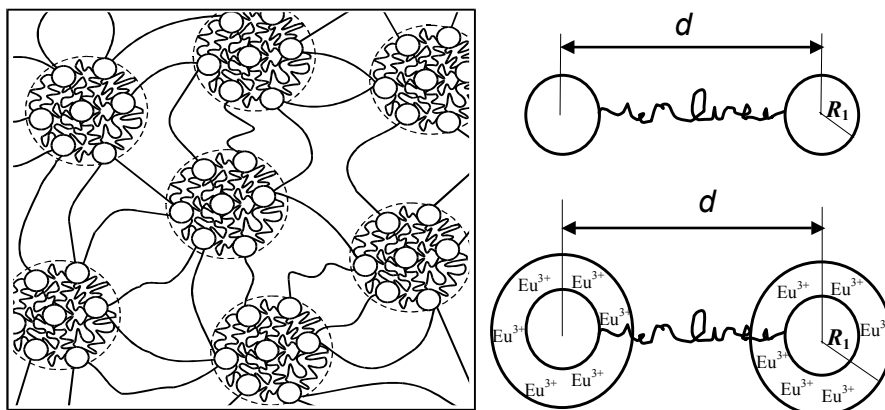


Figura 3.13 – Representação esquemática do modelo proposto para os di-ureiasils modificados por triflato de európio, baseado numa estrutura hierárquica de dois níveis. Partículas pequenas de raio R_{g1} formam agregados com raio R_{g2} . Note-se que, de acordo com este modelo, as cadeias poliméricas encontram-se enrolados dentro dos agregados e numa forma mais estendida entre eles [142].

Analiseemos, em seguida, os resultados anteriores, enfatizando a coordenação local dos catiões. Os híbridos de menor peso molecular, ou seja, os di-ureiasils baseados no U(600) apresentam um valor de R_{g1} constante, para $200 \geq n \geq 80$, indicando que os catiões Eu^{3+} não interagem com os átomos de oxigénio dos grupos carbonilo, situados próximos dos domínios siliciosos. Os catiões devem, por isso, ligar-se aos átomos de oxigénio das cadeias poliméricas. A coordenação dos catiões aos oxigénios das cadeias poliméricas é

confirmada pela diminuição de d com a diminuição de n . Este efeito foi referenciado para um conjunto de híbridos dopados com európio e lítio [139,158,161], tendo sido associado à retracção da estrutura polimérica como consequência do aumento das ligações cruzadas entre cadeias poliméricas, via catião: O- Eu^{3+} -O. Para $n = 40$, o aumento de R_{g1} e a constância do valor de d deve-se ao início da interacção dos catiões com os átomos de oxigénio dos grupos carbonilo das pontes de ureia, passando a existir catiões a rodear os domínios siliciosos. Este tipo de coordenação foi, também, sugerido para outros materiais [137,138,140,167]. De facto, a coordenação dos catiões pelos grupos carbonilo, na interface entre os domínios siliciosos e poliméricos, provoca um aumento de R_{g1} , sem alterar a distância d , tal como está ilustrado na figura 3.12 [142].

A série baseada no di-ureiasil U(2000) apresenta um comportamento diferente da série de híbridos com menor comprimento de cadeia. Para $40 < n \leq 80$ observa-se um aumento de R_{g1} , enquanto que d permanece constante. Para o híbrido mais concentrado, U(2000)₄₀Eu(CF₃SO₃)₃, ocorre uma diminuição de R_{g1} . Estes resultados sugerem que os catiões se coordenam aos átomos de oxigénio dos grupos carbonilo para $40 < n \leq 80$ e que apenas para $n=40$ existe interacção entre os átomos de oxigénios das cadeias poliméricas e o Eu^{3+} .

As conclusões anteriores relativas à interacção do catião com a matriz são corroboradas por dados de FTIR.

Foram realizadas medidas de EXAFS para a série de híbridos do tipo U(2000)_nEu(CF₃SO₃)₃, com $200 \leq n \leq 40$ [137,143]. Após o desenvolvimento de rotinas para normalização e extracção dos dados do sinal de EXAFS do espectro de absorção experimental, as funções de distribuição são obtidas por análise de *Fourier* [137,143]. A presença de um único pico na transformada de *Fourier* dos di-ureiasils indica que a ordem destes sistemas está restringida aos primeiros vizinhos do Eu^{3+} . Com o objectivo de obter resultados quantitativos e para interpretar as variações observadas no primeiro pico das transformadas de *Fourier*, os espectros de EXAFS foram simulados [137,143] como se mostra na figura 3.14.

Os parâmetros estruturais obtidos a partir das medidas de EXAFS encontram-se sumariados na tabela 3.2 [137,143].

Tabela 3.2 – Resultados de simulação de EXAFS: N , número de primeiro vizinhos de Eu^{3+} , \bar{R} (\AA), distância média da ligação Eu-O e $\Delta\sigma^2$ (\AA^2), factor de desordem de *Debye-Waller*.

	$N (\pm 1)$	$\bar{R} (\pm 0,05)$	$\Delta\sigma^2 (\pm 0,0005)$
$\text{U}(2000)_{200}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	12,8	2,48	0,0072
$\text{U}(2000)_{80}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	11,2	2,48	0,0068
$\text{U}(2000)_{60}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	11,8	2,48	0,0055
$\text{U}(2000)_{40}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	9,7	2,49	0,0050

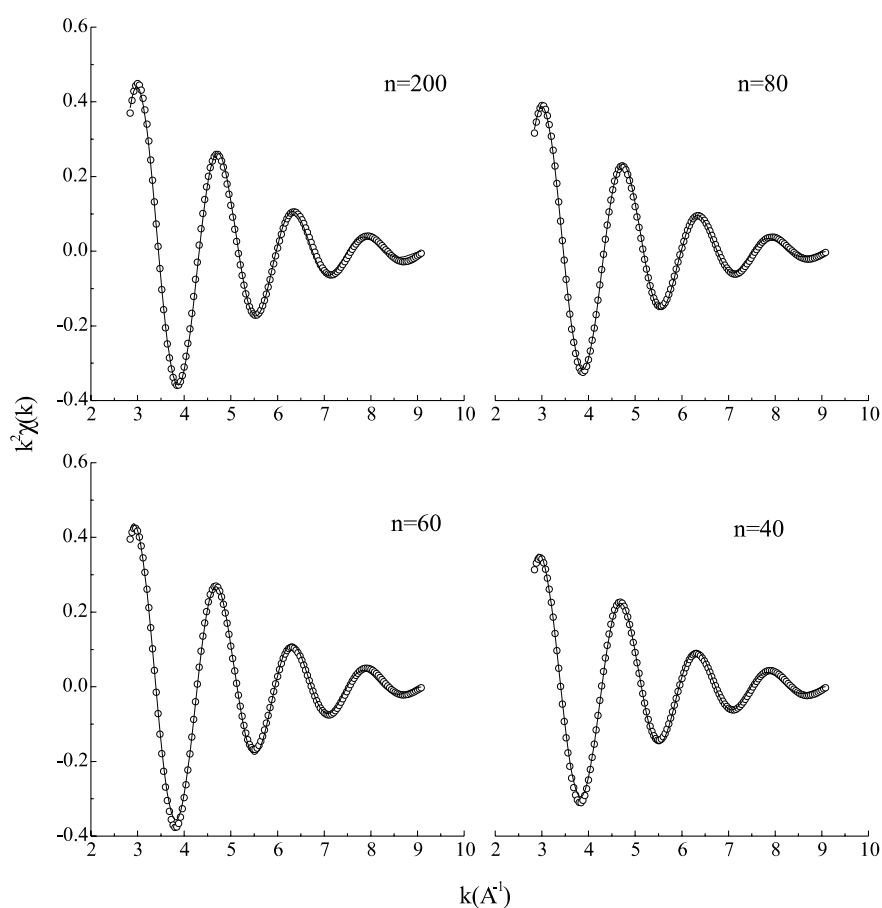


Figura 3.14 - Espectros de EXAFS e respectivo ajuste para a série $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $n = 200, 80, 60, 40$.

Estes resultados sugerem uma diminuição do número de coordenação com o aumento da concentração de Eu^{3+} , entre $n = 200$ e $n = 40$. A diminuição do factor de desordem de *Debye-Waller*, $\Delta\sigma^2$, indica uma tendência para a diminuição da dispersão das

distâncias na ligação Eu-O. A distância característica desta ligação mantém-se constante nesta gama de concentração [137,142].

Capítulo 4

Fotoluminescência dos híbridos não dopados

4.1. Introdução

Neste capítulo, a emissão dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, do tipo di-ureiasils e di-uretanosils, é caracterizada em conjunto com a discussão da origem físico-química e dos mecanismos de recombinação subjacentes às suas propriedades de luminescência.

A natureza da emissão de luz branca é analisada, através de um estudo sistemático e comparativo entre os espectros medidos em estado estacionário e por espectroscopia resolvida no tempo dos xerogeis e dos respectivos materiais precursores. A emissão dos di-ureiasils e di-uretanosils é comparada com a luminescência de outros fósforos híbridos orgânicos-inorgânicos funcionalizados, também, pelo grupo amina, em termos das coordenadas de cor e do rendimento quântico absoluto da emissão.

A discussão dos mecanismos de recombinação será feita tendo por base os processos conhecidos em semicondutores cristalinos e que são relevantes e apropriados para o estudo de estruturas amorfas. Nesta secção, não pretendemos obter uma descrição exhaustiva e acabada para os mecanismos de recombinação subjacentes às propriedades de

luminescência mas, apenas, contribuir com uma aproximação razoável a esta questão. Para tal, os mecanismos de recombinação serão caracterizados a partir de resultados experimentais. No Capítulo 5, será apresentado um modelo fenomenológico para explicar qualitativa e quantitativamente tais mecanismos.

4.2. Procedimento experimental

Os espectros de emissão em estado estacionário, no modo de emissão (PL) e excitação (PLE), foram medidos com uma resolução de 0,05 nm, no intervalo de temperaturas entre 14 e 300 K. A temperatura de 14 K é atingida usando um crióstato de ciclo fechado refrigerado a hélio, APD *Cryogenics*-HC2. A variação da temperatura é conseguida através de uma resistência de aquecimento, colocada junto à ponta fria do crióstato. A temperatura é controlada, com uma precisão de 0,1 °C, por um controlador de temperatura APDE 3700 acoplado a um termopar de Cromel-Ouro. O interior do crióstato é mantido em vácuo (10^{-5} - 10^{-6} Torr), através de um sistema de vácuo que inclui uma bomba rotativa e uma bomba difusora. Como fonte de excitação (L) em estado estacionário foi utilizada uma lâmpada de arco de xénon (150 W) associada a um monocromador KRATOS GM-252 de 0,25 m, um *laser* UV (325 nm) de He-Cd (40 mW) ou um *laser* (514,5 e 457,9 nm) de iões de Argon (100 mW). A potência de excitação do *laser* de He-Cd foi variada usando para isso um conjunto de filtros de densidade neutra (atenuadores ópticos). A emissão foi detectada num espectómetro 1704 SPEX *Czerny-Turner* de 1 m. O monocromador de excitação possui uma rede de difracção de 1180 estrias/mm, com uma dispersão linear recíproca em primeira ordem de 3,3 nm/mm a 240 nm. O espectómetro é composto por uma rede de difracção com 1200 estrias/mm, com uma dispersão linear recíproca em primeira ordem de 0,8 nm/mm, a 500 nm.

Na figura 4.1 mostra-se a resposta espectral do fotomultiplicador (F). Todos os espectros foram corrigidos relativamente à sensibilidade deste fotomultiplicador (*Hamamatsu* R928). Os espectros de emissão em modo estacionário, cuja fonte de excitação foi a lâmpada de xénon, foram, também, corrigidos relativamente à intensidade relativa dos diferentes comprimentos de onda de excitação escolhidos.

No modo de emissão é fixado um comprimento de onda de excitação, λ_{exc} , entre os 300 e 465 nm, e a detecção é variada numa certa gama de comprimentos de onda. Os

espectros de excitação são obtidos fazendo variar o comprimento de onda de excitação e fixando o comprimento de onda de detecção.

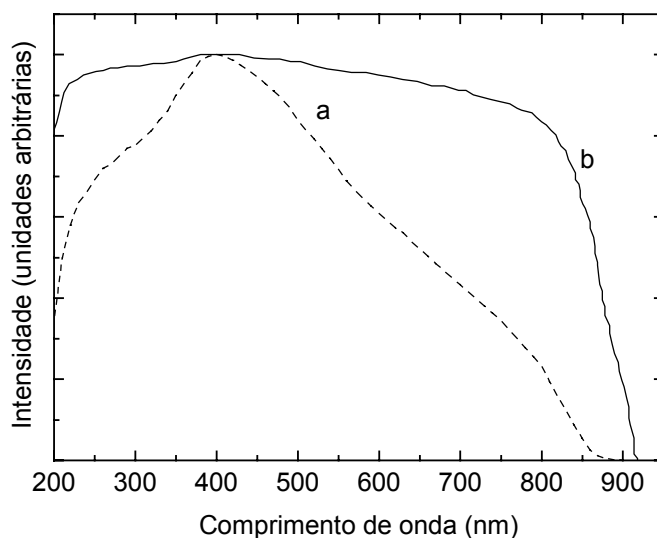


Figura 4.1 – Resposta espectral do fotomultiplicador (a) *Hamamatsu* R928 e (b) RCA31034.

Nos espectros de emissão resolvidos no tempo, ERT, e na determinação dos tempos de vida foi utilizado um fosforímetro SPEX 1934C e uma lâmpada pulsada em arco de xénon (5 mJ/pulso, 3 μ s de largura de banda), controlados por um *datamate* SPEX DM1B. A selecção do comprimento de onda de excitação é feita pelo monocromador de excitação KRATOS GM-252 acoplado à lâmpada pulsada. Neste caso, utilizou-se um fotomultiplicador *Hamamatsu* RCA31034, cuja resposta espectral é, aproximadamente, constante entre os 300 e 800 nm (figura 4.1). A variação da temperatura e o sistema de vácuo é semelhante ao referido para as medidas realizadas em modo estacionário. Os espectros resolvidos no tempo e as medidas de tempos de vida foram realizadas para diferentes comprimentos de onda de excitação entre os 330 e 420 nm. Os parâmetros experimentais importantes são o atraso da detecção relativamente ao pulso de excitação, ou seja, o atraso inicial SD, a janela de detecção, W, o número e o tempo entre os pulsos de excitação, TEP. O SD tem um valor mínimo de 0,08 ms, a fim de se evitar a detecção do pulso de excitação e foi variado até ao valor máximo de 100,00 ms. O número de pulsos foi ajustado de modo a permitir uma intensidade de emissão, no mínimo, 2 a 3 ordens de grandeza superior ao nível de ruído e o tempo entre pulsos depende de W e SD, de acordo com: $TEP = SD + W + 10,00 \text{ ms}$, valendo no mínimo 30,00 ms. Para a medida dos

espectros resolvidos no tempo, a W foi mantida fixa e igual a 10,00 ms. Para um dado espectro, o comprimento de onda de excitação é mantido fixo e a detecção varia numa certa gama de comprimentos de onda. No caso da aquisição de tempos de vida, é fixado um comprimento de onda de excitação e de detecção, registrando-se o decaimento temporal com intervalos de tempo constantes e iguais à janela de detecção W . Este valor depende da ordem de grandeza do decaimento e foi variado entre 0,20 e 40,00 ms. Para todas as medidas, a detecção foi realizada segundo um ângulo de 90° , relativamente à luz incidente. A disposição do equipamento encontra-se esquematizada na figura 4.2.

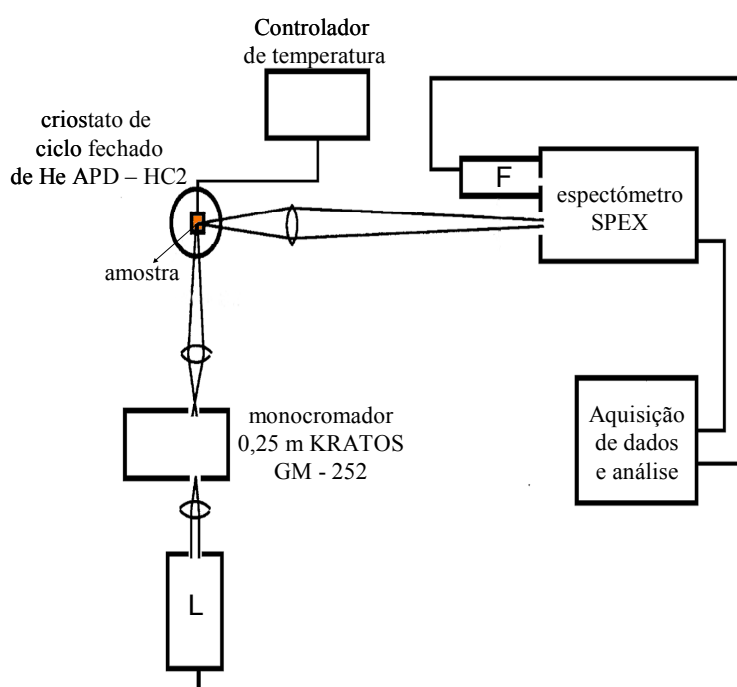


Figura 4.2 – Montagem experimental utilizada na obtenção de espectros de luminescência em modo estacionário ou resolvido no tempo e tempos de vida. As letras L e F simbolizam, respectivamente a fonte de excitação e o fotomultiplicador utilizado.

Os resultados de luminescência em estado estacionário, medidos exclusivamente à temperatura ambiente, bem como as medidas de reflectância difusa e de emissão necessárias para o cálculo do rendimento quântico, foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, em Araraquara-Brasil. Os espectros foram medidos, sobre a excitação de uma lâmpada em arco de xénon (450 W), com um espectrofluorímetro SPEX *Fluorolog* F212I, acoplado a um fotomultiplicador *Hamamatsu* R928. Todos os dados foram corrigidos relativamente à sensibilidade do

fotomultiplicador e à resposta dos diversos componentes ópticos que compõem o sistema, cuja resposta global é apresentada na figura 4.3.

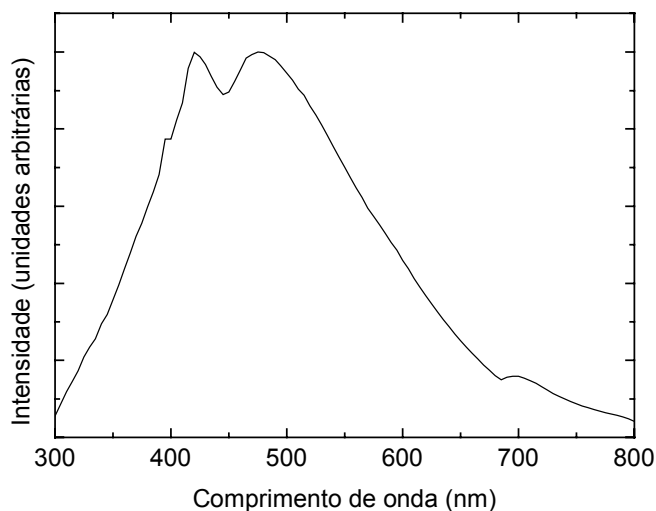


Figura 4.3 – Resposta espectral que inclui a sensibilidade do fotomultiplicador e dos diversos componentes ópticos do sistema espectrofluorímetro SPEX *Fluorolog* F2121.

Os espectros de luminescência, no modo de excitação e de emissão, foram medidos de acordo com procedimento anteriormente referido. A reflectância difusa é obtida fixando um comprimento de onda de excitação e variando a detecção em torno desse valor (± 2 nm). A detecção foi realizada com um ângulo de $24,5^\circ$, relativamente à luz incidente. Os detalhes experimentais que envolveram a medição do rendimento quântico são descritos no Apêndice II.

4.3. Luminescência de estado estacionário, resolvida no tempo e medidas de tempos de vida

Os di-ureiasils, os di-uretanosils e o aminosil são emissores de luz branca, à temperatura ambiente, conforme se apresenta na figura 4.4 A [101,102,107-110,112,113,120]. Uma emissão similar é, também, detectada para as respectivas diaminas e precursores não hidrolizados, tal como se evidencia na figura 4.4 B.

A emissão larga é comum a outros materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, tais como híbridos derivados de APTES com ácidos carboxílicos (ácido fórmico, ácido láctico e ácido acético) [46,103,104,111].

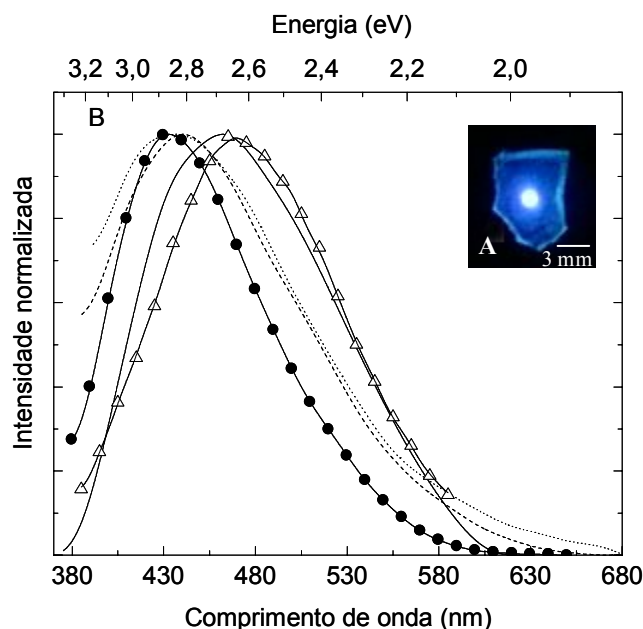


Figura 4.4– (A) Fotografia mostrando a emissão de luz branca do híbrido U(2000), à temperatura ambiente, excitada com um *laser* de He-Cd (325 nm). (B) Espectros de emissão (---) jeffamine ED-2001®, (.....) UPTES(2000), (—) U(2000), (●) Ut(2000) e (△) aminosil, excitados a 365 nm.

Os espectros de emissão dos xerogeis são idênticos aos detectados para as diaminas usadas na síntese dos di-ureiasils e para os precursores não hidrolizados dos di-ureiasils e di-uretanosils, demonstrando que a formação das pontes de ureia ou uretano não altera as propriedades de emissão destes materiais. A hipótese de que a luminescência poderia ter a sua origem em algum contaminante, presente nas diaminas comerciais utilizadas na síntese dos di-ureiasils, pode ser de imediato excluída porque, por um lado, o precursor orgânico-inorgânico não hidrolizado dos di-uretanosils bem como os híbridos derivados do APTES apresentam, também, propriedades de emissão semelhantes às observadas para os di-ureiasils. Por outro lado, o PEG puro, precursor orgânico dos di-uretanosils, (Secção 2.2.1.1) não é luminescente. Assim, podemos afirmar que estamos na presença de uma emissão intrínseca aos híbridos orgânicos-inorgânicos contendo o grupo amina.

Uma vez que o THF é utilizado como solvente na síntese dos di-ureiasils e di-uretanosils, poderia, ainda assim, surgir a dúvida que o THF pudesse conter algum

contaminante luminescente. Esta hipótese pode, no entanto, ser excluída uma vez que o processo de preparação do aminosil não envolve a sua utilização. Mais ainda, recentemente, *Lianos* e colaboradores [114] reportaram a síntese de um conjunto de híbridos do tipo di-ureiasil, segundo o método sol-gel particular da solvólise, onde não é utilizado nem água nem THF. Uma vez que estes materiais e o aminosil apresentam propriedades de luminescência similares aos di-ureiasils caracterizados nesta tese podemos afastar a hipótese deste solvente estar envolvido na origem da emissão.

No entanto, os precursores, nomeadamente o APTES e as diaminas, estão disponíveis comercialmente e são utilizadas na preparação dos xerogeis conforme foram adquiridos. Uma vez que a sua síntese pode envolver, também, a utilização do referido THF há que eliminar a hipótese deste solvente ter contaminado à partida os próprios precursores. Assim, realizámos uma experiência, afim de clarificar tal questão. Preparámos duas soluções de jeffamine ED-2001®, uma utilizando THF comercial, igual ao utilizado durante o processo de síntese, e uma outra solução empregando THF previamente destilado (a 66 °), para eliminar qualquer composto orgânico que pudesses agir como contaminante emissor. A emissão de ambas as soluções foi medida, nas mesmas condições experimentais, e observámos que os espectros são idênticos, tal como se mostra na figura 4.5. Excluímos, portanto, a hipótese de o THF estar envolvido nas propriedades de luminescência dos híbridos e seus precursores.

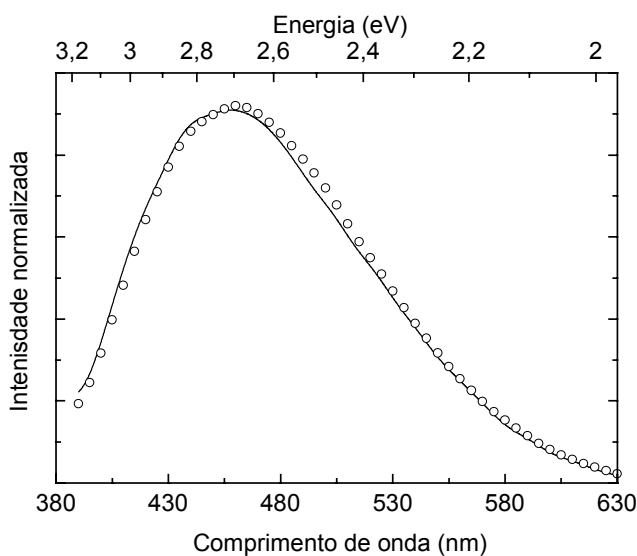


Figura 4.5 – Espectro de emissão, medido à temperatura ambiente e excitado a 365 nm, de duas soluções 0,1 M de jeffamine ED-2001® em (○) THF comercial e (—) THF destilado.

A emissão da diamina depende do comprimento de onda de excitação. Com o aumento do comprimento de onda de excitação, observa-se um deslocamento para o vermelho do espectro de emissão, tal como se mostra na figura 4.6. A variação da energia correspondente ao máximo de intensidade, E_p , com a energia de excitação, E_x , é do tipo linear com um declive E_p/E_x igual a 0,56 (figura inserida).

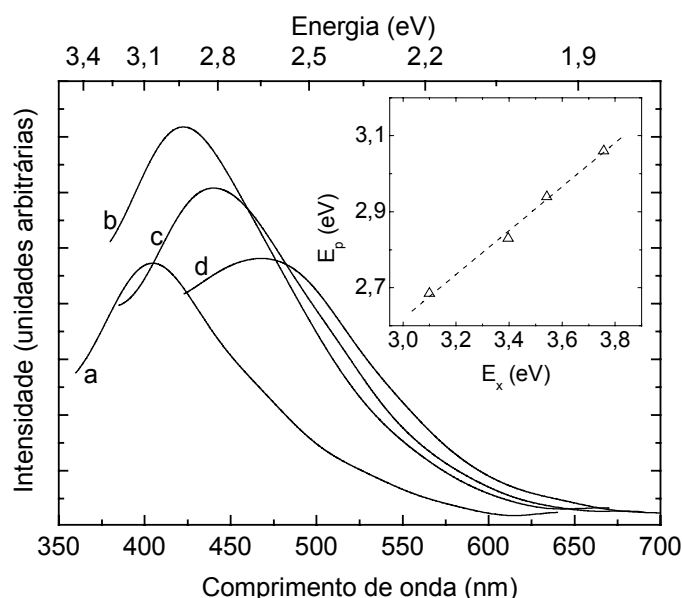


Figura 4.6 – Espectros de emissão da jeffamine 2001®, obtidos à temperatura ambiente, para diferentes comprimentos de onda de excitação: (a) 330 nm, (b) 350 nm, (c) 375 nm e (d) 400 nm. A figura inserida mostra a variação de E_p com E_x , onde a linha tracejada representa o respectivo ajuste linear ($r \approx 0,999$).

Este tipo de comportamento foi, também, observado para a emissão de um precursor não hidrolizado de menor peso molecular, contendo 18 unidades repetitivas de poli(oxietileno), em vez de 40,5, variando o comprimento de onda de excitação entre 340 e 458 nm [110]. De acordo com a referência 110, estes resultados podem ser atribuídos à emissão de monómeros diferentes e independentes. Nesse trabalho, a origem da luminescência é atribuída às regiões ricas em ureia, situadas na superfície dos agregados siliciosos, de tal modo que a energia da emissão é dependente da energia de excitação, por excitação selectiva do tamanho do agregado. Esta conclusão foi suportada por medidas de espalhamento de luz, realizadas em soluções etanólicas do precursor não hidrolizado [110].

Os autores definiram um raio hidrófobico aparente, R_H , em função da concentração das soluções de precursor [110]. Na ausência de solvente, R_H é aproximadamente igual a 189 Å diminuindo à medida que a concentração de precursor diminui. Esta diminuição de

R_H é acompanhada por um decréscimo da intensidade das medidas de PL. Quando o precursor é diluído, regista-se a extinção mais rápida da emissão a menores comprimentos de onda [110], sugerindo que agregados luminescentes mais pequenos são dominantes nestas soluções.

Com o objectivo de clarificar mais detalhadamente a origem da luminescência, medimos a emissão de quinze soluções de jeffamine ED-2001®, em THF e água, com concentrações pertencentes ao intervalo 0,1 a 5×10^{-5} M. Para que seja possível uma comparação qualitativa entre a intensidade da emissão dos espectros das várias soluções todas as condições experimentais (alinhamento óptico, região de focagem, secção iluminada da amostra, porta-amostra e largura das fendas do monocromador de excitação e de emissão) foram mantidas constantes. Garantindo este ponto, podemos discutir qualitativamente a intensidade de emissão, já que considerações quantitativas exigiriam a utilização de uma esfera integradora ou o recurso a um padrão de luminescência.

Observamos que: (i) as soluções em THF emitem com uma energia desviada para o azul, relativamente às soluções aquosas, (ii) em toda a gama de concentrações, as soluções em THF têm uma intensidade inferior, se comparada com a intensidade das soluções aquosas e (iii) com o aumento da diluição da diamina, em ambos os solventes, registou-se um decréscimo, aproximadamente, linear da intensidade de emissão com um declive superior à unidade. A figura 4.7 apresenta os espectros das soluções mais concentradas nos dois solventes. A figura inserida mostra a variação da intensidade integrada com a diminuição da concentração em THF e água.

Para concentrações inferiores a 0,004 M, a intensidade da emissão é muito baixa, o que dificultou a detecção do espectro de luminescência. Nestes casos, a variação da intensidade integrada é muito pequena, embora se mantenha o sentido decrescente com o aumento da diluição. Para a diminuição da intensidade integrada podemos sugerir duas interpretações possíveis: (i) a primeira interpretação, directamente relacionada com as conclusões de *Bekiari* e outros [110], suporta que a diluição aumenta o número de defeitos não radiativos na superfície dos agregados ou (ii) uma segunda interpretação sustenta que se existe um decréscimo supralinear da intensidade de luminescência com o aumento da distância entre grupos ureia (em média), então tal pode significar que a recombinação radiativa envolve interacção entre regiões ricas em ureia. O contributo das moléculas de solvente para a emissão será discutido em maior detalhe na Secção 4.3.4.

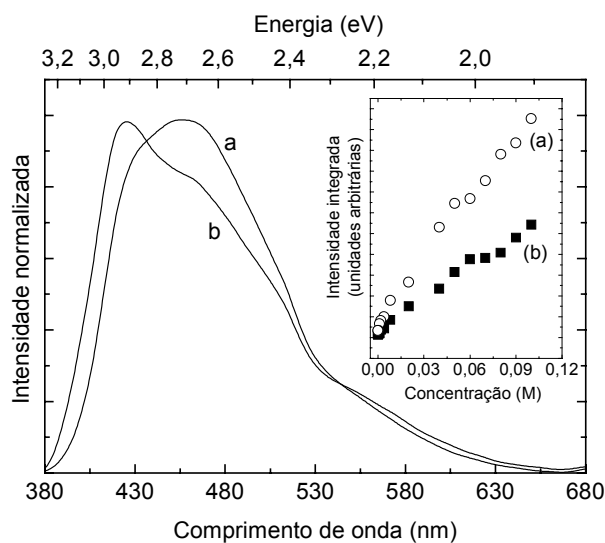


Figura 4.7 – Espectros de emissão, obtidos a 300 K e para o comprimento de onda de excitação de 365 nm, da jeffamine ED-2001® em solução 0,1 M em (a) água e (b) THF. A figura inserida mostra a variação da intensidade integrada da emissão com a diminuição da concentração de diamina, para os dois solventes.

A diferença entre as propriedades de luminescência dos híbridos e dos respectivos precursores é bem evidenciada através de medidas de espectroscopia resolvida no tempo. As figuras 4.8 e 4.9 mostram, respectivamente, os espectros de emissão resolvidos no tempo para dois atrasos temporais iniciais diferentes. Todos os espectros foram medidos a 14 K, para o comprimento de onda de excitação de 365 nm e para uma janela de aquisição fixa de 10,00 ms.

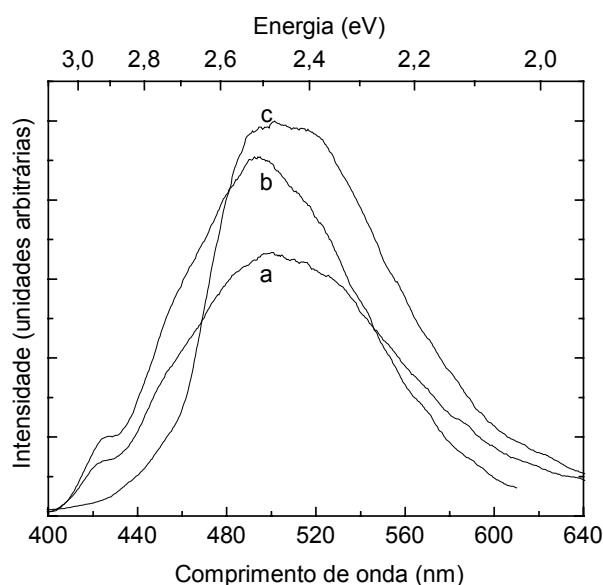


Figura 4.8 – Espectros de emissão resolvida no tempo com SD = 0,08 ms para (a) Ut(2000), (b) U(2000) e (c) jeffamine 2001®.

Para atrasos temporais de detecção entre 0,08 e 5,00 ms, os espectros dos híbridos apresentam duas componentes na região espectral do azul, em torno de 496 nm ($\approx 2,50$ eV) e azul-violeta centrada a 425 nm ($\approx 2,92$ eV), tal como o exemplificado para o di-ureiasil e di-uretanosil de maior comprimento de cadeia (figura 4.8). Para a diamina apenas uma banda em torno dos 2,50 eV é detectada não se observando a presença da banda azul-violeta. Aumentando o atraso de detecção para 5,00 ms, o espectro dos xerogeis e da diamina tornam-se iguais, já que a emissão mais energética presente nos híbridos desaparece, permanecendo apenas a componente azul (figura 4.9).

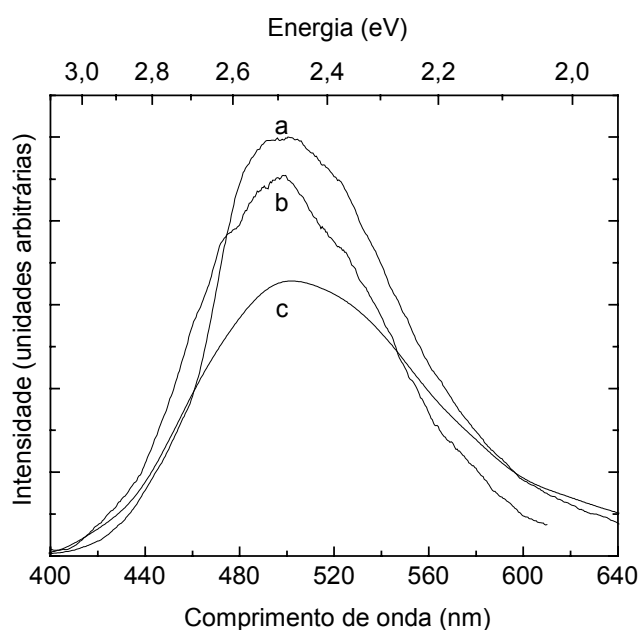


Figura 4.9 – Espectros de emissão resolvida no tempo com SD = 5,00 ms para (a) U(2000), (b) Ut(2000) e (c) jeffamine ED-2001®.

As duas bandas presentes no espectro do híbrido ($SD < 5,00$ ms), para além de serem caracterizadas por escalas de recombinação diversas, comportam-se de modo diferente face à variação do comprimento de excitação entre 330 e 420 nm (2,95 e 3,76 eV). Enquanto que a banda azul é observável em toda a gama de comprimentos de onda de excitação utilizada, a componente azul violeta apenas foi detectada num intervalo de excitação restrito, entre 350 e 375 nm (3,31 e 3,35 eV). A energia da banda menos energética depende fortemente da energia de excitação utilizada, apresentando um desvio para o vermelho quando a energia de excitação diminui, contrariamente à emissão azul-violeta, cuja energia de emissão permanece aproximadamente constante, em torno de

425 nm (2,92 eV). A energia de emissão da jeffamine ED-2001® apresenta a mesma dependência com o comprimento de onda de excitação que a banda azul dos híbridos. Este comportamento é, respectivamente, demonstrado nas figuras 4.10 e 4.11, para a jeffamine ED-2001® e o di-ureiasil U(2000). Os espectros foram obtidos a 14 K, com um atraso temporal de 0,08 ms e detectados para uma janela de aquisição fixa de 10,00 ms.

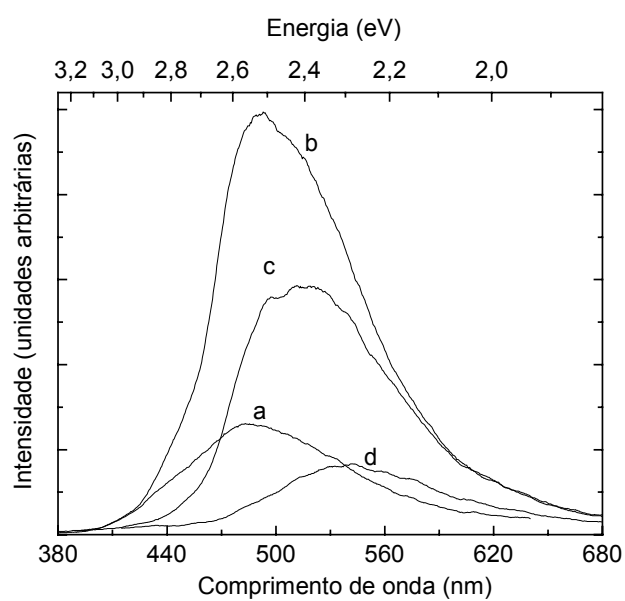


Figura 4.10 – Espectros de emissão resolvida no tempo para a jeffamine 2001®, para os comprimento de onda de excitação de (a) 330 nm, (b) 350 nm, (c) 375 nm e (d) 400 nm.

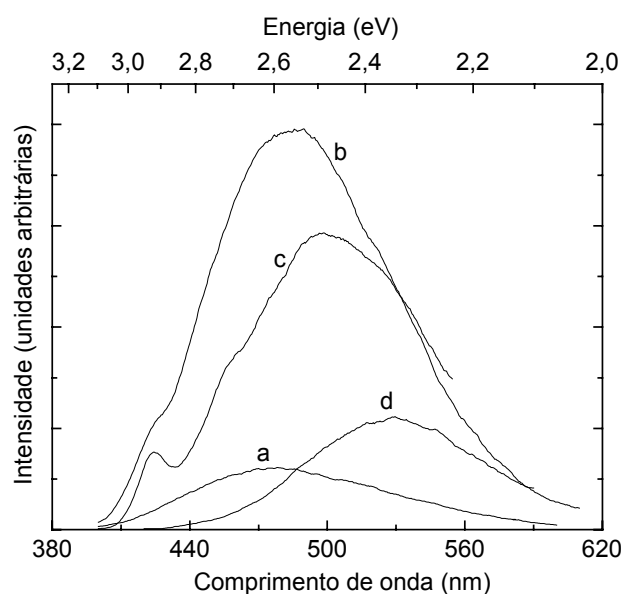


Figura 4.11 – Espectros de emissão resolvida no tempo para di-ureiasil U(2000), para os comprimento de onda de excitação de (a) 330 nm, (b) 350 nm, (c) 375 nm e (d) 400 nm.

Os resultados apresentados e discutidos anteriormente demonstram que uma nova componente de emissão surge após a gelificação, estabelecendo a inequívoca presença de duas emissões distintas nos di-ureiasils e nos di-uretanosils. Estas duas bandas de luminescência provêm de uma origem química-física diferente, já que os mecanismos de recombinação subjacentes a cada emissão ocorrem em escalas de tempo dispares [107,112,120] e a energia de emissão comporta-se de forma diferente face à variação do comprimento de onda de excitação.

Os tempos de vida, τ , da componente azul e azul-violeta e da emissão da jeffamine ED-2001® foram medidos experimentalmente. Em toda a gama de temperaturas e para todos os híbridos, a intensidade, $I(t)$, decai com o tempo, t , de acordo com uma função do tipo exponencial simples:

$$I(t) = I_0 \exp[(t - t_0)/\tau] \quad (4.1)$$

onde t_0 corresponde ao atraso inicial, I_0 é uma constante correspondente ao valor da intensidade para $t = t_0$ e τ é o tempo de vida do estado emissor. No caso do tempo de vida da componente azul da emissão dos híbridos foi usado um valor de t_0 igual a 40 ms, afim de medir experimentalmente apenas a contribuição desta componente. Para a banda azul-violeta o atraso foi de 0,08 ms. Nas figuras 4.12 A e B, mostram-se as curvas de decaimento medidas para o híbrido U(2000) e respectiva diamina, a 14 K.

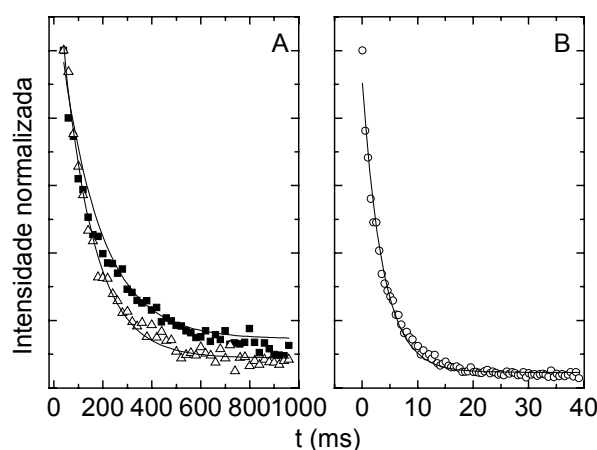


Figura 4.12 – Curvas de decaimento medidas para (A) jeffamine ED-2001® (\triangle) e para a banda azul (\blacksquare) do di-ureiasil U(2000) e (B) banda azul-violeta do di-ureiasil U(2000). As linhas a cheio representam ajustes a uma função do tipo exponencial simples (equação (4.1)).

Os dados da figura 4.12 foram medidos com uma excitação de 365 nm e detectados a um comprimento de onda que maximiza a intensidade de emissão, 492 e 427 nm para a banda azul e azul-violeta do di-ureiasil e 505 nm para a jeffamine ED-2001®.

A figura 4.13 mostra a variação de τ , no intervalo de temperaturas entre 14 e 220 K, para o di-ureiasil U(2000) e respectiva diamina.

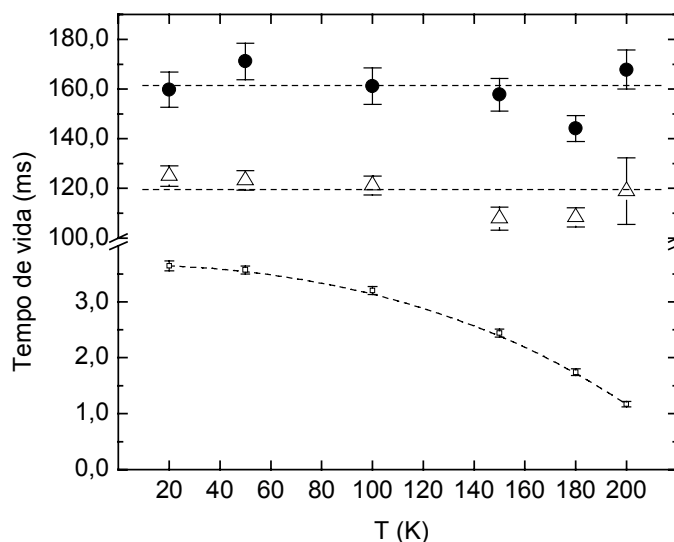


Figura 4.13 – Tempos de vida (e respectiva barra de erro) da componente azul (●) e azul-violeta (□) do di-ureiasil U(2000) e da emissão da jeffamine ED-2001® (△), no intervalo de temperaturas entre 14 e 220 K. O comprimento de onda de excitação foi de 365 nm. As linhas tracejadas são guias visuais.

A 14 K, os tempos de vida dos di-ureiasils são de 160,0 e 3,5 ms (erros no intervalo entre 3 e 5 %), respectivamente, para a banda azul e azul-violeta. Aumentando a temperatura até 220 K, observa-se que o tempo de vida mais longo permanece aproximadamente constante e igual ao valor medido a 14 K, enquanto que o tempo de vida da banda violeta apresenta um comportamento típico de *Arrhenius* [112,120]. Para temperaturas superiores a 220 K, um decréscimo abrupto dos dois tempos de vida foi registado. Este decréscimo é bem ilustrado na figura 4.14, onde se reproduz um conjunto de imagens extraídas de um filme vídeo que registou a emissão do híbrido, em tempo real, sobre a incidência da radiação de excitação e durante 3 s após esta ter sido interrompida, até se atingir a temperatura de 200 K. Entre 200 e 220 K o tempo durante o qual foi possível registar a emissão decresceu em 85 %. Para temperaturas acima de 220 K, os tempos de vida têm uma ordem de grandeza inferior aos limites de detecção do nosso

equipamento laboratorial ($\approx 10^{-5}$ s) impossibilitando, por isso, qualquer visualização da emissão, após a interrupção da excitação. Aliás, o tempo de vida, à temperatura ambiente, para híbridos similares foi reportado por *Lianos* e colaboradores como valendo $\approx 10^{-8}$ s [103,125].

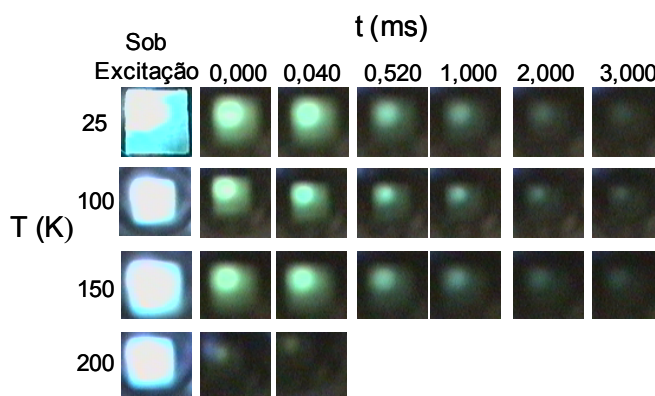


Figura 4.14 – Conjunto de fotografias em tempo real registando a emissão, entre os 14 e 200 K, sob excitação UV de um *laser* de He-Cd (325 nm e potência 40 mW).

O tempo de vida, a 14 K, da jeffamine ED-2001® é de $\approx 120,0$ ms, ou seja, é da mesma ordem de grandeza do tempo de vida medido para a componente azul do di-ureiasil U(2000). Aumentando a temperatura, o tempo de vida da diamina permanece constante até aos 200 K e para temperaturas superiores a 220 K tem um valor que se situa fora dos limites de detecção do nosso equipamento experimental ($\approx 10^{-5}$ s), tal como o comportamento característico da banda menos energética do xerogel [112,120].

Devido ao aumento rápido das taxas de recombinação acima de 220 K, impedindo a medição do tempo de vida e da respectiva emissão resolvida no tempo, o estudo comparativo entre a emissão dos xerogeis, precursores não hidrolizados e diaminas foi restringido ao di-ureiasil U(2000) e à jeffamine ED-2001®, pois esta diamina é sólida (à temperatura ambiente), contrariamente às diaminas de menor peso molecular, que são viscosas a essa temperatura. Assim, podemos analisar e comparar as propriedades de luminescência desde os 14 K até aos 220 K, sem que, para tal, seja necessário alterar o estado físico da diamina. Podemos, ainda, acrescentar que as conclusões retiradas podem ser generalizadas aos restantes híbridos.

A caracterização comparativa da luminescência das diaminas, precursores não hidrolizados, dos di-ureiasils, di-uretanosils e dos híbridos baseados no APTES induz argumentos persuasivos que indicam que a emissão destes materiais está, provavelmente,

associada aos electrões desemparelhados do grupo NH existente nas diaminas, nos precursores não hidrolizados e nos xerogeis.

Até ao momento, foi já demonstrado que o processo de ligação entre os grupos NH_2 ou OH ao grupo isocianato, que conduz à posterior formação das pontes de ureia ou uretano, não alteram, de modo apreciável, as propriedades de emissão das diaminas. Contudo, uma nova banda com características diversas da componente anterior aparece após as reacções de policondensação e da formação do esqueleto inorgânico. De acordo com os resultados de SAXS (referidos no Capítulo 3) [142], a morfologia dos di-ureiasils e di-uretanosils é composta por uma estrutura difásica constituída por agregados nanométricos siliciosos espacialmente correlacionados, dispersos e localizados nas extremidades das cadeias orgânicas [107,118,120,142]. Deste modo, a componente azul-violeta presente no espectro de emissão dos xerogeis finais deve estar relacionada com a existência destes domínios siliciosos com dimensões nanométricas. Esta conclusão é, também, suportada pela análise da emissão de um outro híbrido que difere dos discutidos até ao momento pela alteração das condições em que as reacções de hidrólise e condensação ocorrem, modificando deste modo a estrutura local das regiões nanométricas siliciosas. Neste contexto, um novo di-ureiasil U(600) foi preparado utilizando uma taxa $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ diferente que altera tanto o grau de condensação como as proporções entre os dois ambientes locais dos átomos de Si, facto confirmado experimentalmente por resultados de ^{29}Si MAS NMR [109,120]. O espectro resolvido no tempo desta nova amostra, obtido a 14 K, para além das componentes já referidas, é constituído por uma terceira banda. Esta emissão, centrada ≈ 450 nm (2,76 eV), apresenta o comportamento típico da banda azul-violeta. Na figura 4.15, o espectro desta nova amostra é apresentado, para dois atrasos temporais diferentes. Conforme se observa (figura 4.15), a intensidade da nova banda centrada a 450 nm apresenta a mesma dependência com a variação do atraso inicial de detecção que a banda azul-violeta. Este facto mostra que os mecanismos de recombinação ocorrem na mesma escala temporal e, portanto, as duas bandas deverão ter a mesma origem.

Durante este capítulo, apresentaremos mais argumentos que suportam a relação entre a componente azul-violeta e os domínios siliciosos.

Recentemente, uma nova classe de híbridos emissores de luz, extremamente eficientes e não agressivos do ponto de vista ambiental, pois não possuem iões metálicos

foi proposta e caracterizada [46]. Estes materiais são sintetizados a partir do TMOS, TEOS e APTES com vários ácidos carboxílicos. A origem da emissão nos híbridos baseados em TMOS e TEOS foi atribuída à presença de defeitos substitucionais de carbono na rede siliciosa, -Si-O-Si. Estes defeitos são criados pela decomposição dos ácidos carboxílicos orgânicos, durante um processo de aquecimento a temperaturas superiores a 520 K [46].

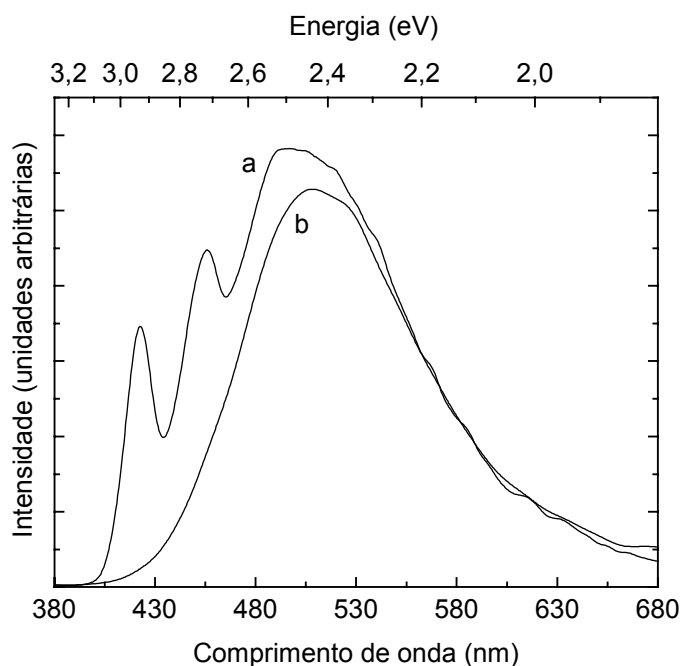


Figura 4.15 - Espectros resolvidos no tempo, obtidos a 14 K e sob excitação a 365 nm, de uma nova síntese do di-ureiasil U(600). Os espectros foram medidos com um atraso inicial de (a) 0,08 e (b) 10,00 ms, com uma janela de aquisição fixa de 10,00 ms.

Porém, os híbridos baseados em APTES são luminescentes sem ser necessário qualquer processo de tratamento térmico para se observar emissão a partir destes materiais, pelo que a origem da luminescência não poderá estar em defeitos de carbono [46]. A emissão proveniente dos híbridos baseados em APTES foi atribuída à presença do grupo amina [46]. Todos os resultados relativos às propriedades de fotoluminescência dos di-ureiasils e di-uretanosils estão de acordo com esta hipótese, enfatizando o contributo do par de electrões desemparelhado dos grupos NH.

A existência de duas bandas na emissão dos xerogeis foi, também, identificada nos espectros obtidos em estado estacionário que serão analisados em seguida.

As figuras 4.16 A e B comparam a emissão, medida à temperatura ambiente e excitada a 365 nm (3,40 eV), dos di-ureiasils e di-uretanosils. Todos os espectros são formados por uma banda larga de perfil Gaussiano, entre os 300 e 630 nm (1,97 e 3,26 eV) [107-109,112,120].

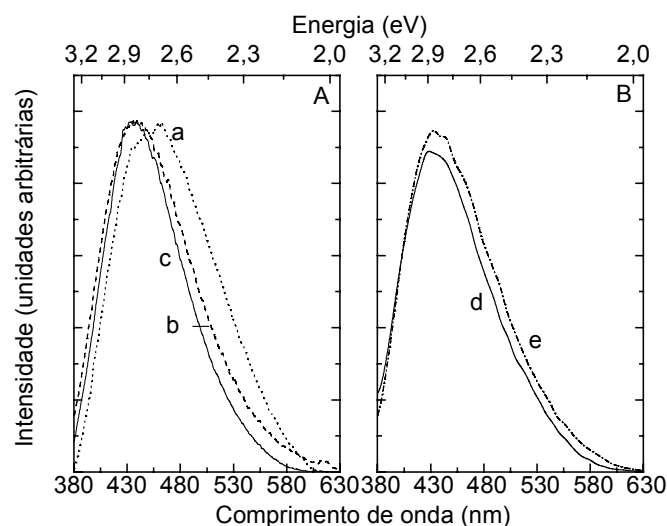


Figura 4.16 – Espectros de emissão, obtidos a 300 K e excitados a 365 nm, para a série dos (A) di-ureiasils, (a) U(2000), (b) U(900) e (c) U(600), e (B) di-uretanosils, (d) Ut(2000) e (e) Ut(300).

Para todo o intervalo de comprimentos de onda de excitação utilizado, 330-420 nm (2,95-3,76 eV), os espectros dos di-ureiasils U(600) e U(900) são similares, ainda que se observe um deslocamento da emissão para menores energias para o U(2000). Contrariamente, na série dos di-uretanosils, um aumento do comprimento da cadeia polimérica não afecta significativamente a emissão dos híbridos, observando-se apenas um deslocamento de $\approx 0,1$ eV entre os espectros. Comparando os dois tipos de híbridos, podemos afirmar que existe um deslocamento para o azul de aproximadamente 200 meV da emissão dos di-uretanosils face aos di-ureiasils.

Diminuindo a temperatura até 14 K, regista-se um pequeno desvio para o azul do espectro de emissão. As características referidas para 300 K mantêm-se, exceptuando, a emissão do U(2000), cujo deslocamento para menores energias face aos restantes di-ureiasils, é reduzido em cerca de uma ordem de grandeza para os comprimentos de onda de excitação elevados, 400-420 nm (2,95-3,10 eV) [107,120]. Assim sendo, o espectro do U(2000) assemelha-se à emissão dos restantes di-ureiasils [107,120], para esta gama de energias de excitação.

A emissão destes materiais é fortemente dependente do comprimento de onda de excitação utilizado, tal como é exemplificado na figura 4.17 para o di-ureiasil de maior comprimento de cadeia.

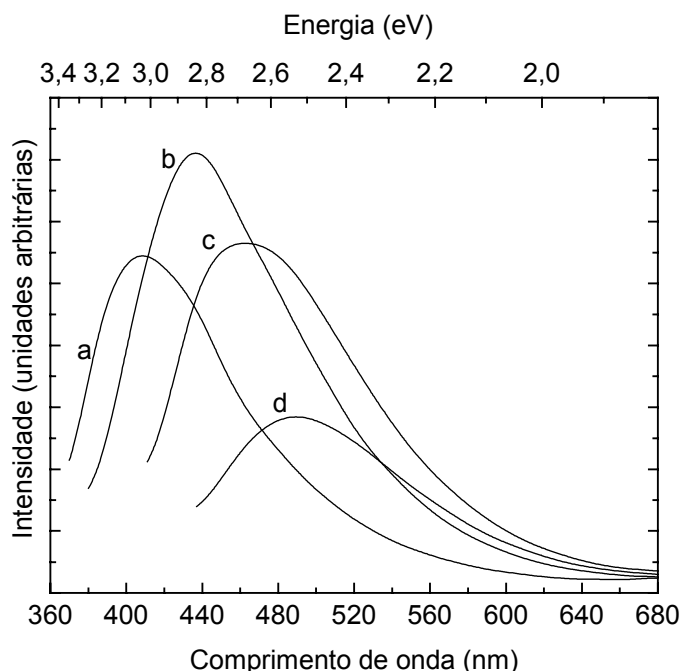


Figura 4.17 – Espectros de emissão do di-ureiasil U(2000), obtidos à temperatura ambiente e para diferentes comprimentos de onda de excitação: (a) 330 nm, (b) 365 nm, (c) 395 nm e (d) 420 nm.

Com o aumento do comprimento de onda de excitação, o máximo de intensidade do espectro de emissão desloca-se para menores energias, tal como o já referido para a diamina (figura 4.6). A possibilidade de sintonizar a emissão, através da escolha apropriada do comprimento de onda de excitação, foi igualmente observada para outros materiais híbridos, como fósforos baseados em APTES modificado por ácido acético, antes e após o envelhecimento das amostras durante 30-60 dias, a 50 °C [103,104]. Quando o comprimento de onda de excitação aumenta, o máximo de emissão desloca-se para menores energias. O caso dos fósforos baseados em APTES, os comprimentos de onda de excitação utilizados variam entre 340 e 470 nm (2,64 e 3,65 eV) e a respectiva emissão foi detectada desde a região espectral do azul até à zona do laranja-vermelho.

Com o objectivo de aprofundar a caracterização da luminescência em estado estacionário, os espectros dos di-ureiasils foram ajustados a funções do tipo Gaussiano (expressão 3.1). Na determinação dos parâmetros do ajuste, foi utilizada a seguinte metodologia. Começámos por ajustar o espectro excitado a 420 nm (2,95 eV) a uma única

função do tipo Gaussiano. Dado que a largura a meia altura é determinada essencialmente pela interacção electrão-fonão, o seu valor não deverá depender do comprimento de onda de excitação [108,120,217]. Assim sendo, a largura a meia altura das duas componentes de emissão foi considerada independente da energia de excitação utilizada, em todos os di-ureiasils, contrariamente aos restantes parâmetros, cujo valor foi livre para variar em toda a gama de comprimentos de onda de excitação usada.

Para comprimentos de onda entre 300 e 400 nm (3,10 e 4,13 eV), o processo de ajuste revelou a existência de duas componentes na região espectral do azul, 477-495 nm (2,50-2,60 eV), e azul-violeta, 400-443 nm (2,80-3,10 eV). Apenas a primeira banda foi observada no intervalo de comprimentos de onda de excitação entre 400 e 420 nm (2,95 e 3,10 eV) [108,120]. As figuras 4.18 A e B mostram o espectro de emissão do U(2000), com as respectivas componentes de ajuste, para dois comprimento de onda de excitação.

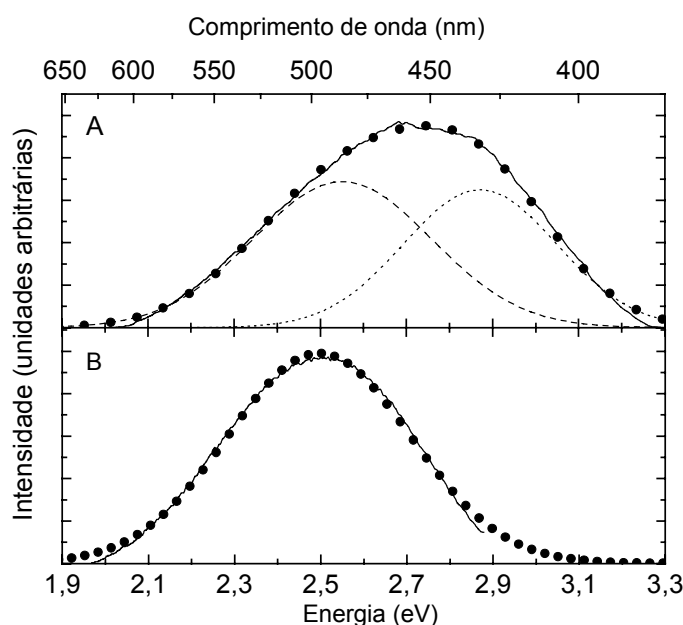


Figura 4.18 – Espectros de emissão do di-ureiasil U(2000), obtidos à temperatura ambiente e para diferentes comprimentos de onda de excitação: (A) 365 nm e (B) 420 nm. (A) Duas componentes Gaussianas na região espectral do azul (curva tracejada) e azul-violeta (curva pontilhada), e o envelope total (círculos); (B) uma componente na zona do azul (círculos).

A largura a meia altura é, respectivamente, de 0,47 eV e 0,41 eV para a banda azul e azul-violeta. Os resultados obtidos para o máximo de emissão de cada componente em função da energia de excitação são apresentados na figura 4.19. Tal como mostra a

figura 4.19, é a componente mais energética que determina o deslocamento do espectro de emissão para diferentes energias de excitação. Na gama utilizada, a posição energética da banda azul permanece constante em torno de 496 nm (2,50 eV). A componente azul-violeta desloca-se linearmente, com um declive E_p/E_x igual a 0,5, para comprimentos de onda de excitação entre 350 e 400 nm (3,54 e 3,10 eV). Para comprimentos de onda de excitação entre 280 e 330 nm (3,76 e 4,42 eV) a emissão ocorre invariavelmente em torno de 400-413 nm (3,00-3,10 eV).

É de referir que aumentando o comprimento de onda de excitação entre 420 e 450 nm (2,76 e 2,95 eV), a energia da banda azul apresenta um deslocamento linear similar ao observado para a componente azul-violeta [109].

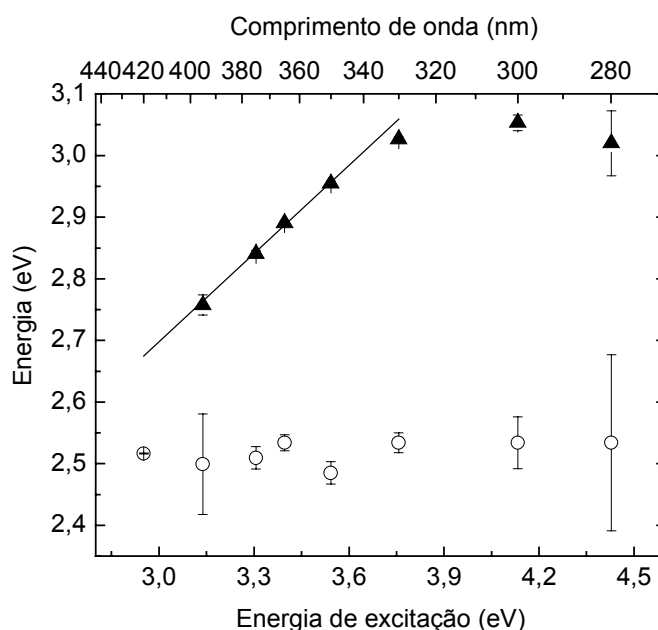


Figura 4.19 – Resultados obtidos pelo processo de ajuste para a variação do pico de emissão (e respectivas barras de erro) da banda azul (○) e da componente azul-violeta (▲) do di-ureiasil U(2000), com $2,95 \leq E_x \leq 4,42$ eV. A linha recta representa o ajuste a uma função linear aos dados de E_p correspondentes a uma variação da energia de excitação entre $3,14 \leq E_x < 3,76$ eV ($r \approx 0,999$).

Esta dependência energética com o comprimento de onda de excitação é característica de todos os híbridos orgânicos-inorgânicos utilizados neste trabalho e é independente da temperatura a que se regista a emissão. Ainda que a energia da componente azul não varie significativamente para os di-ureiasils e di-uretanosils, a posição energética da componente azul-violeta é dependente da amostra medida.

De facto, em materiais nanométricos baseados em silício a dimensão hierárquica do esqueleto determina a energia de emissão, de tal modo que a um aumento da dimensão estrutural da rede, corresponde um desvio para o vermelho da energia do espectro de emissão [212-215]. Na figura 4.20 mostra-se a relação existente entre a energia da emissão, excitada a 365 nm (3,40 eV), e o respectivo tamanho do domínio determinado com base em medidas de SAXS e de XRD, respectivamente, denominado por R e L. Em ambos os casos, os domínios foram considerados esféricos. Os resultados das medidas de SAXS foram interpretados com base na razão entre o invariante e a constante de *Porod* [118,120,142,157], enquanto que os resultados de XRD foram analisados com base na equação de *Scherrer* (Secção 3.2). Para cada comprimento de onda de excitação utilizado a energia de emissão tem, aproximadamente, o comportamento apresentado na figura 4.20.

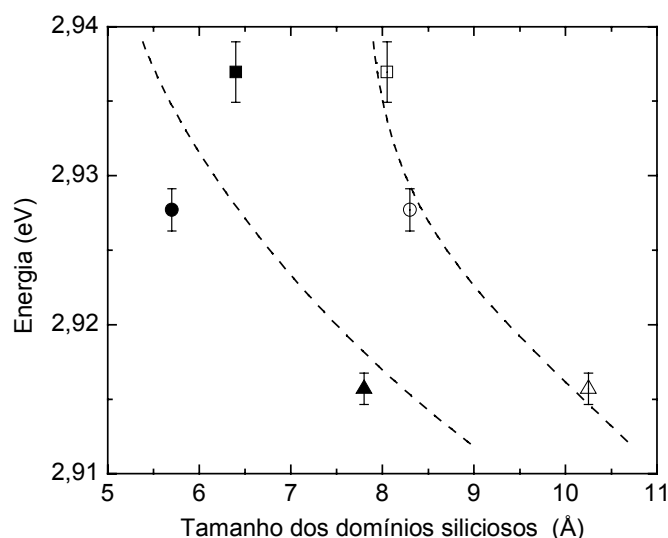


Figura 4.20 – Relação entre a energia de emissão da componente azul-violeta (e respectivas barras de erro), excitada a 365 nm, dos di-ureiasils, (■,□) U(2000), (●,○) U(900), e (▲,△) U(600), e o respectivo tamanho do domínio, determinado por medidas de SAXS, R (símbolos a cheio) e pela equação de *Scherrer* (equação 3.3), L (símbolos abertos). As linhas tracejadas são guias visuais.

Os valores diferentes encontrados para L e R devem-se ao facto de estes dois parâmetros terem sido calculados a partir de dados experimentais provenientes de diferentes técnicas e do modelo subjacente à análise dos resultados experimentais ser diferente. Porém, no contexto da discussão anterior, o ponto importante é que independentemente do valor de L e R, observamos que a domínios maiores corresponde uma menor energia de emissão. Um comportamento similar foi reportado para outros

materiais, como por exemplo nanocristais de silício oxidados [218]. Existem, também, alguns trabalhos envolvendo o cálculo teórico da energia em função do comprimento de coerência dos domínios siliciosos emissores [212,214,218-220]. A figura 4.21 exemplifica algumas dessas curvas teóricas e incluem-se os dados experimentais dos já referidos nanocristais de silício.

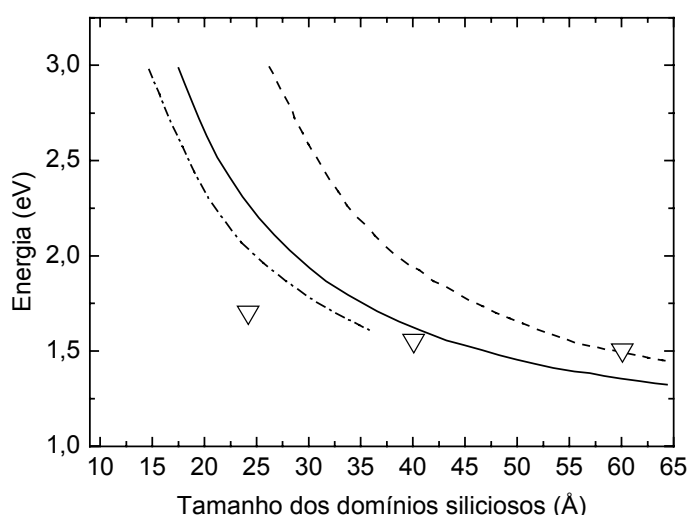


Figura 4.21 – Dependência da energia de emissão com o comprimento de coerência dos domínios siliciosos para nanocristais de silício oxidados (∇) (Ref. 218). Curvas teóricas, e (---) Ref. 212, (-.-) Ref. 219 e (—) Ref. 220

Os diferentes comportamentos apresentados e descritos anteriormente para cada componente de emissão reflectem-se, também, no espectro de excitação monitorizado a diferentes comprimentos de onda de detecção, correspondentes aos picos de emissão de cada banda, como se descreve na próxima secção.

4.3.1. Espectros de excitação

A figura 4.22 mostra os espectros de excitação para o di-ureiasil U(600). Estes espectros foram medidos à temperatura ambiente e detectados ao longo da banda de emissão, ou seja, para comprimentos de onda de monitorização, λ_d , entre os 400 e 550 nm.

Os espectros de excitação são compostos por uma banda larga, de perfil Gaussiano, observada entre os 300 e 480 nm. À medida que a energia de detecção diminui, o máximo de intensidade, E_{px} , desloca-se para maiores comprimentos de onda e a largura a meia

altura aumenta de 0,43 para 0,99 eV. Para comprimentos de onda de detecção, superiores a 455 nm, surge uma nova banda, centrada em torno dos 420 nm (assinalada na figura 4.22), cuja intensidade relativa face à banda mais energética aumenta com o incremento do comprimento de onda de detecção [141].

Comparando a série dos di-ureiasils com os híbridos do tipo di-uretanossil, regista-se um desvio para o azul do espectro deste últimos, à semelhança do observado para o espectro de emissão. O aumento do comprimento de cadeia conduz, em ambos os tipos de híbridos, a um desvio para o azul no espectro de excitação de ≈ 120 meV [141].

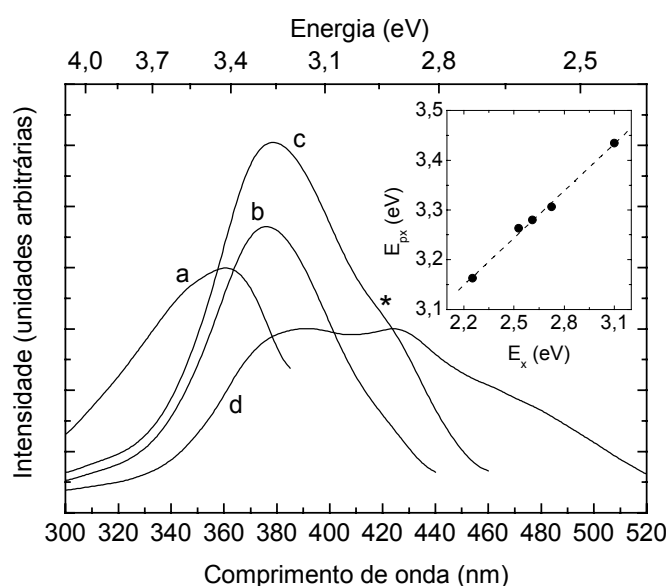


Figura 4.22 – Espectros de excitação do di-ureiasil U(600), medidos à temperatura ambiente e detectados a diferentes comprimentos de onda de monitorização: (a) 400 nm, (b) 455 nm, (c) 490 nm e (d) 550 nm. O asterisco assinala a segunda banda, centrada em torno dos 420 nm. A figura inserida mostra a variação de E_{px} com E_x , onde a linha tracejada representa o respectivo ajuste linear ($r \approx 0,999$).

A posição da banda de menor energia é independente do comprimento de onda de monitorização, ao contrário da energia da outra banda que apresenta uma relação linear com a diminuição do comprimento de onda de monitorização. Esta relação linear é caracterizada por um declive E_{px}/E_d de $\approx 0,31$ para o U(600) e Ut(300), $\approx 0,38$ para o Ut(2000) e $\approx 0,48$ para os restantes híbridos [141].

A presença inequívoca no espectro de excitação de duas bandas com características diferentes, estabelece a existência de dois centros emissores independentes, tal como o

concluído através da análise das propriedades da emissão. A região de maior e menor energia do espectro de excitação pode ser, respectivamente, atribuída à absorção preferencial dos grupos NH das pontes de ureia ou uretano e dos domínios siliciosos nanométricos. Esta atribuição é consistente com o comportamento observado para as duas componentes nos espectros de emissão, quando a energia de excitação é variada (figuras 4.17 e 4.19). Uma forte dependência da emissão na energia de excitação (tal como o observado para a banda de emissão azul-violeta) é típica, também, de outros materiais baseados em silício com estruturas desordenadas [217,221] e, como tal, é esperado que os espectros de excitação dependam, também, do comprimento de onda de detecção. A dependência da emissão/excitação com a energia de excitação/detecção foi reportada para diferentes materiais, como por exemplo, silício poroso e silício amorfo hidrogenado [221]. No Capítulo 5, os modelos de recombinação subjacentes a esta emissão serão discutidos em pormenor.

Os espectros de excitação foram, também, medidos á temperatura de 14 K, tendo-se retirado as mesmas conclusões obtidas a partir dos espectros caracterizados a 300 K. A figura 4.23 mostra tais espectros de excitação, detectados a 462 nm, para as três amostras dos di-ureiasils.

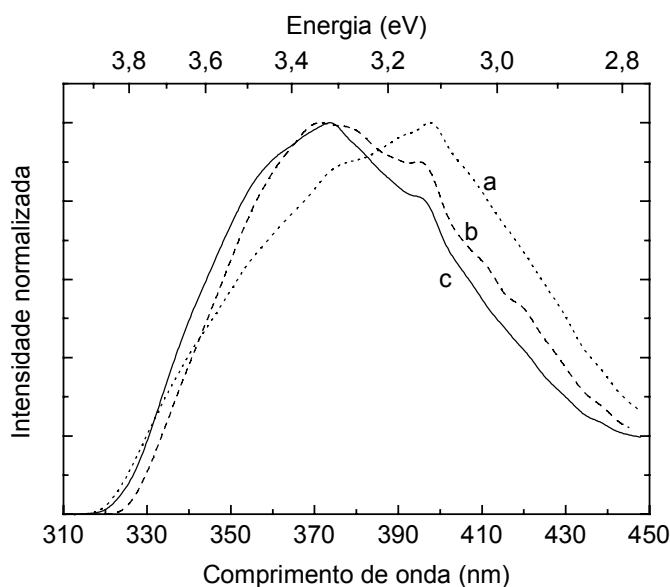


Figura 4.23 – Espectros de excitação, medidos a 14 K e monitorizados a 462 nm, para os di-ureiasils (a) U(2000), (b) U(900) e (c) U(600).

Os espectros são compostos por uma banda larga, na mesma região espectral observada a 300 K, com a particularidade de se distinguirem dois picos, em torno dos 374-

375 nm e 395-398 nm [107,112,120]. Apesar de a energia destes picos ser a mesma para os híbridos U(600) e U(900), o espectro deste último é mais largo e apresenta uma menor intensidade relativa do pico menos energético. Com o aumento do número de unidades oxietilénicas repetitivas de 8,5 no U(600) para 40,5 no U(2000), o espectro desloca-se para o vermelho e dá-se, simultaneamente, uma inversão na intensidade relativa entre os dois picos. Tal como é realçado na figura 4.24 para o di-ureiasil U(600), o aumento do comprimento de onda de detecção provoca variações na intensidade relativa entre os dois picos.

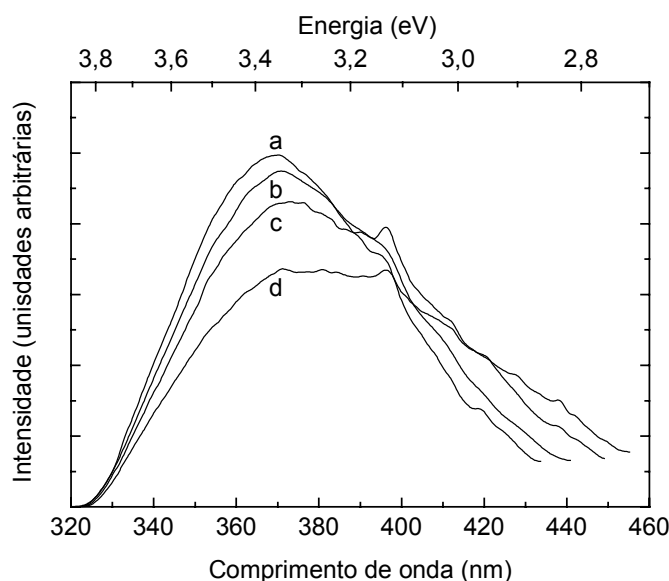


Figura 4.24 – Espectros de excitação do di-ureiasil U(600), medidos a 14 K e detectados a diferentes comprimentos de onda: (a) 438 nm, (b) 445 nm, (c) 458 nm e (d) 475 nm.

Com o aumento do comprimento de onda de detecção, a diferença na intensidade relativa entre os dois picos diminui. Correlacionando a informação obtida através dos espectros de excitação a 14 K, com a emissão detectada à mesma temperatura (note-se que esta, exceptuando um desvio para o vermelho apresenta as características já referidas para 300 K), verificamos que enquanto a excitação da componente azul é favorecida pelo pico centrado a 395-398 nm, a banda azul-violeta é favorecida pela excitação via o pico mais energético, 374-375 nm. Uma vez que o máximo de intensidade no espectro dos di-ureiasils U(600) e U(900) ocorre em torno de 375 nm, é de esperar que a contribuição da banda azul-violeta para a emissão seja superior ao observado para a banda azul, ocorrendo a situação oposta para o U(2000), cuja luminescência é dominada pela banda azul. Em resumo, dado que um aumento do comprimento de onda de monitorização favorece a

detecção associada à emissão dos grupos NH, um aumento da região de menor energia do espectro de excitação terá de estar relacionada com a excitação preferencial da luminescência da componente azul [107,120].

É largamente conhecido que o desvio de *Stokes*, ΔS , definido como a diferença energética entre o máximo de intensidade do espectro de emissão e de excitação, está relacionado com o acoplamento electrão-fonão [217]. O valor de ΔS foi caracterizado, a 14 K, para os espectros onde se observa a maior intensidade de luminescência. A figura 4.25 compara o espectro de excitação, detectado a 462 nm, com o espectro de emissão, excitado a 375 nm, para o híbrido U(600) [108,120].

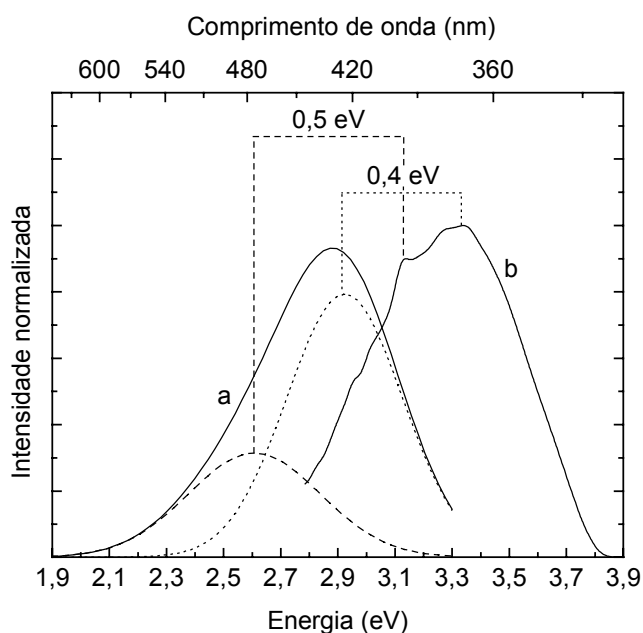


Figura 4.25 – Comparação entre o espectro de (a) emissão e de (b) excitação do di-ureiasil U(600), medidos a 14 K e, respectivamente, excitado a 375 nm e detectado a 462 nm. As duas componentes de emissão do tipo Gaussiano resultantes do processo de ajuste, banda azul (curva pontilhada) e azul-violeta (curva tracejada) são, também, apresentadas.

O valor de ΔS medido para a componente azul é de 0,5 eV, para toda a gama de comprimentos de onda de excitação e de detecção. Para a banda azul-violeta o valor de ΔS vale 0,4 eV, para comprimentos de onda de excitação entre 300 e 330 nm (3,76 e 4,13 eV) e, tal como esperado, se os comprimentos de onda de excitação variarem entre 350 e 400 nm (3,54 e 3,10 eV) ΔS aumenta de acordo com a relação linear caracterizada

por um declive igual a E_p/E_x [108,120], ou seja, 0,5. O desvio de *Stokes* da luminescência à temperatura ambiente apresenta, aproximadamente, os mesmos valores medidos a 14 K.

Estes resultados encontrados para o valor do desvio de *Stokes* são similares a dados reportados para outros materiais [222], sugerindo uma interacção electrão-fonão intensa. Para além disso, a variação do valor de ΔS da banda mais energética com a energia de excitação poderá estar relacionada com o facto de para esta região de excitação estarem envolvidos estados localizados, com diferentes graus de localização. Este assunto será discutido detalhadamente no Capítulo 5.

4.3.2. Coordenadas de cor

Com o objectivo de tornar possível a comparação entre a cor da emissão dos vários híbridos em análise e outros fósforos, é importante definir a cor de um modo quantitativo e universal. As coordenadas de cor são, usualmente, calculadas através do sistema, criado em 1931, pela *Commission International de L'Éclairage* (CIE). Este método de cálculo é descrito no Apêndice I. As coordenadas de cor (x,y) foram calculadas para a série dos di-ureiasils, di-uretanosils e para a amostra aminosil. A emissão destes fósforos aparenta ser branca aos nossos olhos, devido à convolução das emissões azul e azul-violeta, tal como se mostra no diagrama de cor da figura 4.26.

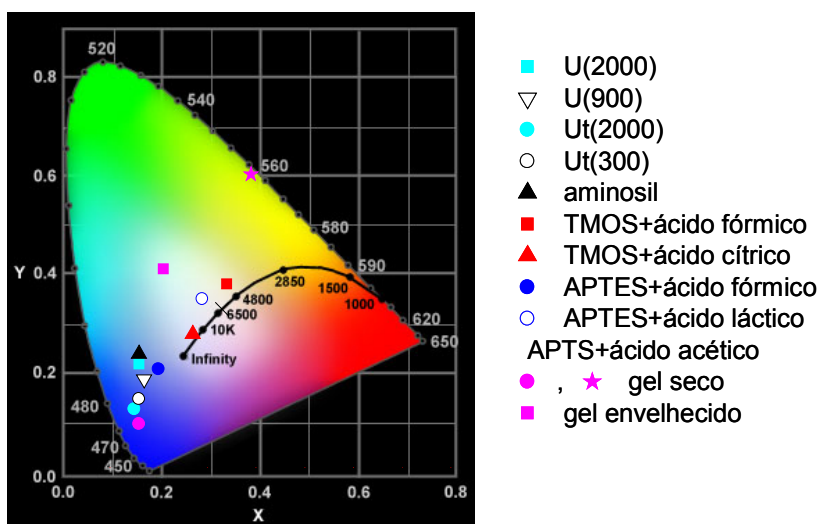


Figura 4.26 – Diagrama de cromaticidade CIE (1931) para a emissão, à temperatura ambiente e para o comprimento de onda de excitação que maximiza a intensidade da luminescência de um conjunto de híbridos orgânicos-inorgânicos.

As coordenadas de cor foram calculadas para o espectro medido à temperatura ambiente sob excitação do comprimento de onda que maximiza a emissão, isto é, 395 nm para o U(2000) e Ut(2000), 360 nm para o aminosil e 365 nm para os restantes di-ureiasils e di-uretanosils. Alterando a estrutura do precursor inorgânico ou o comprimento da cadeia polimérica ou ainda o tipo de ligação entre a fase orgânica e a fase inorgânica, a emissão dos híbridos é facilmente sintonizável desde a região verde-azul, para o di-ureiasil U(2000) e a amostra de aminosil, respectivamente, (0,16;0,22) e (0,16;0,24), até à região espectral do azul, para os outros híbridos. As coordenadas de cor do di-ureiasil de menor comprimento de cadeia, U(600), foram omitidas da figura 4.26 porque para as condições de excitação e temperatura em causa são coincidentes com os valores encontrados para o di-uretanosil de maior comprimento de cadeia [141].

No diagrama da figura 4.26 está, também, representada a cor da emissão de outros híbridos orgânicos-inorgânicos, sintetizados igualmente pela via sol-gel. As respectivas coordenadas de cor foram calculadas a partir dos espectros de emissão disponíveis na literatura. Entre eles, encontram-se as coordenadas de cor de quatro fósforos, preparados a partir de TMOS e APTES modificados por ácido láctico ou ácido fórmico [46]. A luminescência destes materiais, à temperatura ambiente, foi medida sobre a excitação de 337 nm [46]. A cor da emissão do híbrido de APTES modificado por ácido fórmico é próxima da observada para os di-ureiasils e di-uretanosils (coordenadas de cor na região do azul, (0,20;0,21)). Os outros três fósforos têm coordenadas de cor próximas do centro do diagrama, ou seja, a cor da sua emissão aproxima-se do branco padrão. No mesmo diagrama de cor, mostram-se, ainda, as coordenadas de cor de uma amostra sintetizada através da interacção do APTES com ácido acético, excitada com o comprimento de onda que maximiza a intensidade da luminescência (440 nm) [104]. Esta amostra tem coordenadas de cor na região do azul-verde, (0,21;0,41).

A variação da temperatura e do comprimento de onda de excitação são outros factores que podemos controlar, de modo externo e independente, e que permitem a sintonização da cromaticidade da emissão. Exemplificando com o di-uretanosil de maior comprimento de cadeia, alterando o comprimento de onda de excitação entre os 330 e os 440 nm, à temperatura ambiente, as coordenadas de cor variam desde a região do azul, (0,15;0,08), até à zona do verde, (0,16;0,30) [109,120], conforme se apresenta na figura 4.27. É de realçar que as coordenadas (x,y) calculadas para a excitação de 330 nm se

encontram próximas das coordenadas de cor de fósforos utilizados na região espectral do azul baseados em ZnS [223]. A diminuição da temperatura até 14 K, provoca um deslocamento da cor da emissão na direcção do centro do diagrama.

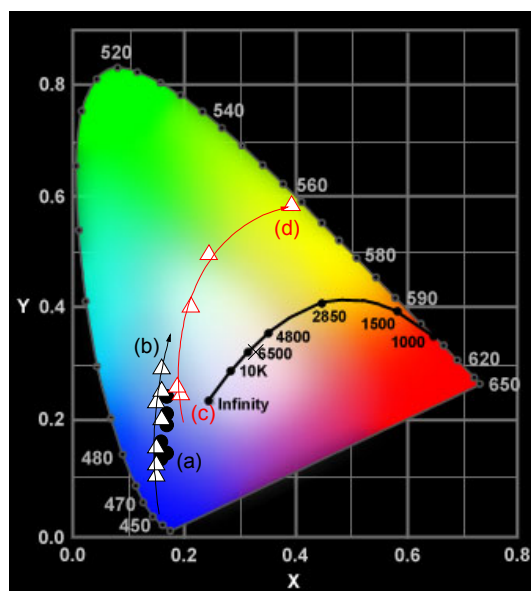


Figura 4.27 – Diagrama de cromaticidade CIE (1931) para a emissão do di-uretanossil Ut(2000), à temperatura ambiente (\triangle) e a 14 K (\bullet), para diferentes comprimentos de onda de excitação entre (a) 330 e (b) 450 nm. Mostram-se, ainda, as coordenadas de cor de um híbrido baseado em APTES modificado por ácido acético (\triangle), para comprimentos de onda de excitação entre (c) 340 e (d) 500 nm [103,104].

Uma forte dependência com a energia de excitação utilizada foi, também, reportada para fósforos baseados em APTES modificado por ácido acético [103,104]. Variando o comprimento de onda de excitação desde o UV (340 nm) até à região do azul (470 nm), a cor da emissão varia, respectivamente, desde o quadrante azul do diagrama de cromaticidade (0,20;0,25) até ao vermelho (0,40;0,59).

Na tabela 4.1 estão indicadas as coordenadas de cor calculadas para a emissão medida a 14 e 300 K e para diferentes comprimentos de onda de excitação, para a série dos di-ureiasils e di-uretanosils. Com os dados de luminescência disponíveis na literatura, calcularam-se, também, as coordenadas de cor de outros materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Estes valores estão indicados nas tabelas 4.2 e 4.3.

Apesar das propriedades descritas para este tipo de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos nos permitir classificá-los como fósforos inovadores e versáteis, uma avaliação

precisa do seu potencial tecnológico como futuros novos materiais luminescentes, requer a determinação do rendimento quântico da emissão.

Tabela 4.1 – Coordenadas de cor (x,y) da emissão medida a 14 e 300 K e a diferentes comprimentos de onda de excitação, λ_{exc} (nm), para a série dos di-ureiasils e di-uretanosils.

λ_{exc}	T (K)	U(2000)		U(900)		U(600)		Ut(2000)		Ut(300)	
		x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
320	14			0,15	0,15	0,16	0,14				
	300										
330	14	0,16	0,25	0,17	0,17	0,17	0,15				
	300							0,15	0,08	0,15	0,10
340	14	0,18	0,25					0,16	0,15	0,15	0,16
	300							0,15	0,11	0,16	0,12
350	14	0,19	0,26	0,17	0,17	0,17	0,14	0,16	0,14	0,16	0,15
	300	0,16	0,19	0,16	0,14	0,15	0,10	0,15	0,11	0,16	0,13
365	14	0,19	0,24	0,17	0,16	0,17	0,14	0,17	0,15	0,16	0,15
	300	0,16	0,22	0,17	0,14	0,15	0,13	0,15	0,13	0,16	0,15
375	14	0,19	0,24	0,17	0,16	0,16	0,14	0,17	0,15	0,16	0,15
	300	0,17	0,25	0,17	0,19	0,15	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16
395	14							0,16	0,17	0,16	0,17
	300							0,16	0,21	0,17	0,22
400	14	0,20	0,27	0,17	0,20	0,17	0,21				
	300	0,19	0,32	0,18	0,25	0,15	0,22				
410	14							0,17	0,20	0,16	0,20
	300							0,15	0,24	0,18	0,27
420	14	0,21	0,36	0,17	0,26	0,18	0,27	0,17	0,22	0,16	0,23
	300	0,21	0,41	0,20	0,32	0,15	0,30	0,16	0,26	0,18	0,30
430	14	0,21	0,34	0,18	0,29	0,19	0,31	0,17	0,25	0,15	0,21
	300							0,16	0,30	0,18	0,34
440	14	0,22	0,37			0,20	0,40			0,16	0,27
	300										
450	14	0,23	0,40								
	300										

Tabela 4.2 - Coordenadas de cor da emissão à temperatura ambiente, para a amostra de aminosil e para quatro fósforos representativos do tipo silicatos-carboxílicos, preparados a partir de TMOS e APTES modificados por ácido láctico, ácido cítrico ou ácido fórmico [46], para diferentes comprimentos de onda de excitação, λ_{exc} (nm).

		APTES modificado por ácido				TMOS modificado por ácido					
		Aminosil		fórmico		láctico		fórmico		cítrico	
λ_{exc}		x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
337				0,20	0,21	0,29	0,35	0,34	0,38	0,27	0,28
380		0,16	0,24								

Tabela 4.3 - Coordenadas de cor da emissão à temperatura ambiente, para um fósforo baseado em APTES modificado por ácido acético [103,104], para diferentes comprimentos de onda de excitação, λ_{exc} (nm).

APTES modificado por ácido acético					
λ_{exc}					
	340	380	400	470	500
x	0,20	0,19	0,21	0,25	0,40
y	0,25	0,27	0,41	0,50	0,59

4.3.3. Rendimento quântico absoluto da emissão

O rendimento quântico da emissão, ϕ , definido como a razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos foi determinado pela técnica experimental descrita por *Wrighton* e colaboradores [224] para amostras sólidas em pó. O procedimento experimental envolve a medição da reflectância difusa de um padrão de reflexão (branco padrão) e dos espectros de reflectância difusa e de emissão da amostra, cujo rendimento se pretende determinar. A metodologia utilizada é descrita em detalhe no Apêndice II.

A figura 4.28 mostra o rendimento quântico absoluto da emissão para os di-ureiasils e di-uretanosils, para comprimentos de onda de excitação pertencentes ao intervalo entre os 340 e os 420 nm (2,95 e 3,65 eV). Com esta gama de excitação pretendemos englobar toda a região espectral de absorção destes materiais [112].

Para todos os híbridos, os valores de ϕ mostram a mesma variação com o aumento do comprimento de onda de excitação, apresentando um valor máximo em torno dos 400 nm [112,120]. Este comprimento de onda maximiza o rendimento quântico pois corresponde à maior sobreposição entre a absorção dos dois centros emissores (grupos NH e domínios siliciosos). O híbrido emissor de luz branca com maior eficiência é o di-uretanossil Ut(2000), cujo valor máximo é de $0,20 \pm 0,02$, para um comprimento de onda de excitação igual a 400 nm (3,10 eV) [112,120].

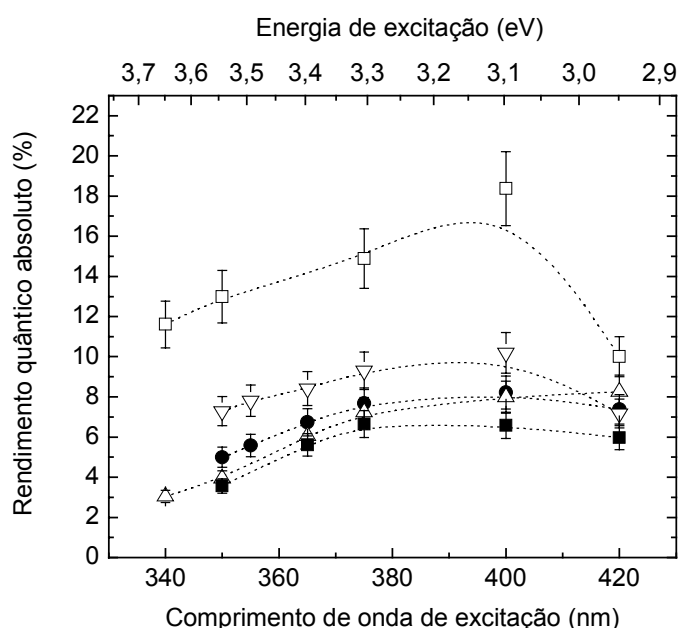


Figura 4.28 – Rendimento quântico absoluto da emissão, e respectivas barras de erro, para os di-ureiasils, (●) U(2000), (△) U(900) e (■) U(600) e di-uretanossils, (□) Ut(2000) e (▽) Ut(300), para comprimentos de onda de excitação entre 340 e 420 nm. As linhas tracejadas são guias visuais.

Uma vez que para o comprimento de onda de excitação de 420 nm, o processo de ajuste aos espectros de luminescência revelou apenas a componente de emissão associada aos grupos NH, o rendimento quântico medido para tal comprimento de onda de excitação permite-nos individualizar o valor de ϕ para esta componente. Para a emissão originada nos domínios siliciosos não é possível quantificar de modo independente o rendimento quântico, pois para a gama de comprimentos de onda de excitação utilizada não temos uma energia selectiva para este centro emissor da rede. Analisemos em maior detalhe o caso dos di-ureiasils. Para o comprimento de onda de excitação de 420 nm, ϕ varia desde 5,9 %,

para o U(600) até 7,4 %, para o U(2000), apresentando o valor máximo de 8,3 % para o U(900).

Em cada série, di-ureiasil ou di-uretanosil, a um aumento do comprimento da cadeia polimérica corresponde um aumento do rendimento quântico. Este resultado parece estar em contradição com resultados reportados por *Bekiari* e outros [110]. Neste trabalho, os autores apresentam um conjunto de seis híbridos do tipo di-ureiasil com diferentes comprimentos de cadeia polimérica. A intensidade da luminescência foi estudada em função do tamanho da cadeia polimérica, tendo-se observado um decréscimo da intensidade com o aumento desta. Foi sugerido que o aumento da fracção volúmica orgânica, ou seja, um aumento do comprimento da cadeia polimérica dificulta a formação dos agregados emissores, contribuindo para a criação de um maior número de defeitos responsáveis por desexcitações não radiativas [110]. Relativamente a este trabalho devemos identificar alguns pontos que podem ter levado a que os seus autores retirassem conclusões incorrectas. Estas medidas, contrariamente aos resultados apresentados para os di-ureiasils (figura 4.28), não são medidas absolutas, pois a intensidade de cada espectro foi medida sem o recurso a um padrão ou a uma esfera integradora. Ainda que tenham sido tomadas precauções no sentido de manter as condições experimentais constantes para todas as medidas (como, geometria de detecção e comprimento de onda de excitação) nada foi referido quanto à secção eficaz de absorção da amostra, já que o estado físico das várias amostras é diferente (sólido ou líquido). É de referir, ainda, que um maior peso molecular induz uma menor densidade de centros emissores, já que no processo de síntese são usadas quantidades idênticas das diferentes diamina. Assim, o facto de *Bekiari* e outros observarem uma diminuição da intensidade de emissão para comprimentos de cadeia maiores (ou seja, para precursores não hidrolizados com maior peso molecular) pode ser unicamente devido a esta diminuição da densidade dos centros emissores. Por estas razões, não será dada especial atenção à aparente contradição entre estes resultados e as medidas de rendimento quântico absoluto realizadas para os di-ureiasils e di-uretanosils.

Até ao momento, o fósforo intrínseco (que não contém nenhum ião metálico como centro luminescente) mais eficiente, é o híbrido APTES modificado por ácido fórmico [46]. Este material tem um rendimento quântico de 35 ± 10 % [46]. Para os fósforos baseados em APTES modificado por ácido acético foram reportados valores mais baixos

em torno de 21 e 12 % para duas emissões distintas (respectivamente, na região espectral do azul e do amarelo) [103,104].

Comparando o rendimento quântico dos híbridos orgânicos-inorgânicos discutidos neste trabalho com valores típicos observados para outros materiais usados em dispositivos luminescentes de estado sólido, verificamos que os resultados apresentados na figura 4.28 são superiores ao rendimento quântico do silício poroso, medido à temperatura ambiente [71] sendo da mesma ordem de grandeza que o rendimento típico referido para os polímeros conjugados mais eficientes [225]. Há ainda que referir que estes últimos materiais apresentam elevada degradação nas propriedades de emissão quando expostos ao oxigénio atmosférico, o que provoca um decréscimo da sua eficiência, o que não ocorre para os di-ureiasils e di-uretanosils. Mais ainda, estes híbridos orgânicos-inorgânicos são estáveis à incidência de radiação UV prolongada. No caso dos di-ureiasils e di-uretanosils as amostras foram mantidas sobre excitação UV durante intervalos de tempo da ordem das 10-12 horas, não se registando variação significativa da intensidade de emissão.

4.3.4. Mecanismos de recombinação

Nas secções anteriores, apresentámos um conjunto de argumentos que permitiram atribuir a luz branca emitida pelos híbridos à convolução entre uma emissão longa (10^{-1} s, até 200-220 K) originada nos grupos NH das pontes de ureia e uretano com uma outra emissão mais rápida (10^{-3} s, até 200-220 K), resultante de recombinações electrão-lacuna ocorridas nos domínios siliciosos de dimensões nanométricas. Nesta secção, discutiremos com mais detalhe os mecanismos subjacentes a esta emissão.

Para tal, vamos começar por referir os mecanismos largamente conhecidos para o caso de semicondutores cristalinos, *c-SC*, e que são relevantes para o estudo de materiais com estruturas desordenadas. Em *c-SC* podemos identificar dois tipos de transições denominadas de transições banda-a-banda e transições profundas. O primeiro tipo envolve tanto estados intrínsecos como níveis dador-aceitador, enquanto que transições profundas estão, usualmente, associadas à presença de impurezas e defeitos relacionados, vulgarmente, com metais de transição [217,226,227]. Uma vez que, no nosso caso, não existem evidências relacionadas com defeitos deste tipo, vamos dar ênfase às transições banda-a-banda.

As transições banda-a-banda podem ser divididas em quatro classes principais: (i) excitação livre, (ii) excitação ligado, (iii) transições entre portadores livres e um nível dador, D^0 , ou aceitador, A^0 , neutros e (iv) pares dador-aceitador. Estes processos de recombinação radiativa em semicondutores cristalinos [217,226,227], para o caso de excitação banda-a-banda, ou seja, para energias de excitação, E_x , superiores à energia do hiato óptico, E_g , estão representados na figura 4.29. Quando um electrão é excitado desde a banda de valência, BV, até um estado de maior energia, ficando ligado por atracção Colombiana à respectiva lacuna criada na BV, forma-se uma unidade neutra que se pode mover conjuntamente ao longo do cristal. Este par electrão-lacuna ligado é denominado de excitação. Excitões podem ser gerados através da absorção de fótons com $E_x \geq E_g$. Se $E_x \gg E_g$, o electrão é excitado para um nível energético elevado na banda de condução, BC, termalizando rapidamente para níveis mais baixos em energia, o que, normalmente, envolve a troca de fótons com a rede. O electrão termina no mínimo da BC e a lacuna no topo da BV, com grande probabilidade de recombinarem radiativamente com energia aproximadamente igual a E_g .

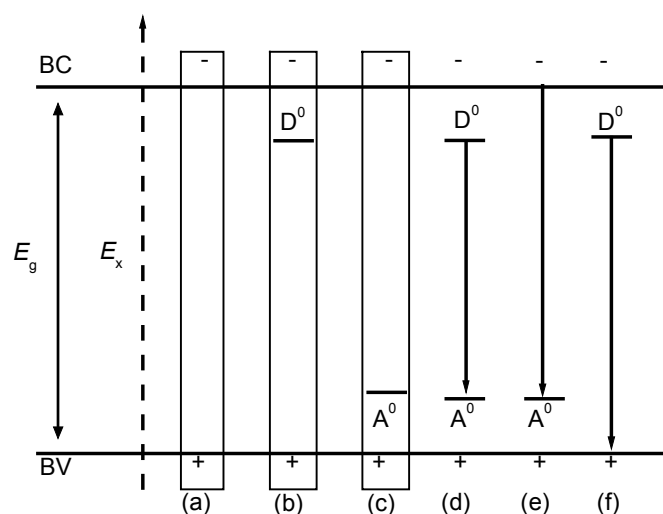


Figura 4.29 - Esquema das principais transições radiativas, observadas em semicondutores cristalinos: (a) excitação livre, (b) e (c) excitação ligado, respectivamente, a um dador e aceitador, (d) par dador-aceitador, D-A, (e) recombinações electrão livre com um aceitador neutro e (f) lacuna livre com um dador neutro. Adaptado da Ref. 226.

Quando um excitação livre é capturado por uma impureza neutra ou ionizada estamos na presença de excitões ligados que podem ser caracterizados por diferentes forças de

ligação. Quando a interacção Colombiana entre o electrão e a lacuna é menor do que a energia E_g , estamos na presença de um excitão livre ou fracamente ligado, denominado de excitão de *Mott-Wannier* [227]. Este tipo de pares forma-se nos casos em que a distância média entre o par é muito superior à distância entre átomos vizinhos. A energia de recombinação, E_e , é tal que: $E_e = E_g - E_b$, em que E_b é a energia de ligação do excitão [227-229].

Excitões fortemente ligados estão associados a átomos ou moléculas individuais que embora mais localizados continuam a poder mover-se ao longo do cristal através de saltos entre os vários átomos ou moléculas. Devido a esta localização a energia de recombinação é $E_e = E_g - E_b - E_{loc}$, com E_{loc} representando a energia de localização. O seu estado assemelha-se ao estado excitado de um átomo ou molécula, exceptuando-se o facto de a sua propagação no cristal dar origem a bandas de emissão, em vez de picos estreitos. Em ambos os casos, excitão livre e ligado, E_e não depende da intensidade da excitação e apresenta, aproximadamente, a mesma variação com a temperatura que E_g [230].

Um par dador-aceitador é constituído por um electrão ligado e uma lacuna ligada capazes de interagir entre si, formando um par. Usualmente, o electrão está ligado a um dador e a lacuna a um aceitador. Neste caso, o dador e o aceitador são entidades neutras. Se existir sobreposição entre as funções de onda que descrevem o electrão e a lacuna, estes podem recombinar radiativamente. A energia de emissão de um par dador-aceitador, E_{D-A} , separado por uma distância R é dada por:

$$E_{D-A} = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{\epsilon_0 R} \quad (4.2)$$

onde E_A e E_D são, respectivamente, a energia de ionização dos elementos aceitador e dador [227-229]. O último termo da equação (4.2) é a interacção de *Coulomb* entre os elementos dador e aceitador, tal que e representa a carga electrónica e ϵ_0 simboliza a constante dieléctrica estática [227-229].

A distinção entre os vários tipos de transições banda-a-banda pode ser feita, através da análise do comportamento da intensidade da emissão com a variação da potência de

excitação [226]. A intensidade da emissão, I , depende da potência de excitação, L , de acordo com a lei de potência, $I \propto L^k$. Quando $1 < k < 2$ estamos na presença de transições do tipo excitão e se $k \leq 1$ as transições são características de pares dador-aceitador [226]. Desvios a este comportamento apenas foram observados quando a potência de excitação L é variada em, pelo menos, duas ordens de grandeza ou, então, se a energia de excitação é ressonante com o hiato óptico [226].

A figura 4.30 mostra a variação da intensidade integrada, calculada para diferentes potências de excitação, relativa a cada componente da emissão do di-ureiasil U(2000) e para a banda de emissão da respectiva diamina. Como fonte de excitação, foi utilizado um *laser* de He-Cd acoplado a diferentes filtros de densidade neutra.

A intensidade integrada da componente azul e da azul-violeta depende sublinearmente da variação da potência de excitação, com um valor para k de, respectivamente, $0,91 \pm 0,07$ e $0,89 \pm 0,06$. Assim sendo, ambas as emissões apresentam um mecanismo de recombinação típico de pares dador-aceitador, mediados por centros emissores localizados [226,227]. Uma dependência semelhante, k igual a $0,98 \pm 0,01$, foi registada para a jeffamine ED-2001.

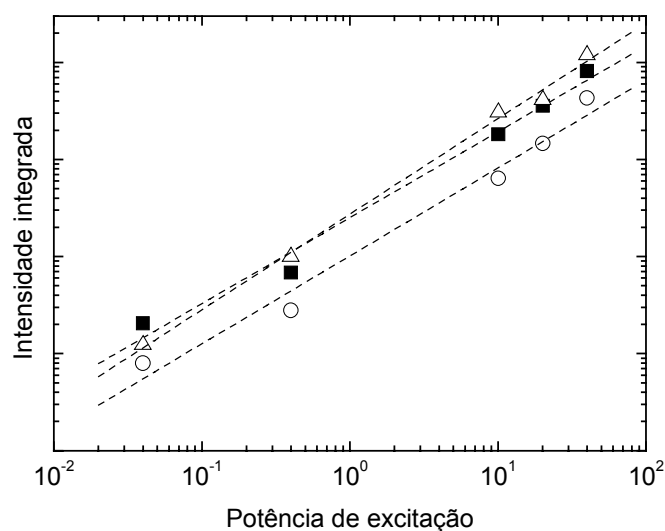


Figura 4.30 – Intensidade integrada da luminescência do di-ureiasil U(2000) para ambas as componentes de emissão resultantes do ajuste, (■) banda azul e (○) azul-violeta e da (△) jeffamine ED-2001. A linha tracejada representa o ajuste linear aos dados experimentais. Em todos os casos, $r \approx 0,999$.

No caso de pares dador-aceitador, a energia de recombinação aumenta com a diminuição da separação R entre eles (equação (4.2)), enquanto que a probabilidade de transição radiativa decresce com o aumento de R [227-229]. Através de medidas de espectroscopia resolvida no tempo, podemos encontrar argumentos adicionais na identificação de transições D-A. Para atrasos temporais iniciais maiores, é de esperar um deslocamento da energia de emissão para o vermelho. Isto porque pares mais distantes têm probabilidade de recombinação inferior, ou seja, os níveis emissores são caracterizados por um maior tempo de vida. Assim, é de esperar que com o aumento do atraso temporal inicial se detectem os tempos de vida mais longos e, consequentemente, a emissão detectada ocorre a menores energias [227-229]. Na figura 4.31 apresenta-se o desvio energético, ΔE , entre os espectros medidos por espectroscopia resolvida no tempo e a emissão detectada em estado estacionário. Os espectros em modo resolvido no tempo foram medidos para atrasos temporais entre 8×10^{-5} e 10^{-1} s. Para o cálculo de ΔE foi considerada a posição energética determinada à custa do ajuste a funções Gaussianas.

Conforme se observa, no intervalo de atrasos de detecção entre 8×10^{-5} e 2×10^{-2} s a banda azul desloca-se para menores energias, enquanto que para um intervalo de atrasos iniciais de detecção entre 2×10^{-2} e 10^{-1} s a emissão ocorre invariavelmente a 2,40 eV ($\Delta E = -160$ meV). O desvio para o vermelho com o aumento do atraso inicial é consistente com a atribuição do mecanismo de recombinação do tipo par D-A.

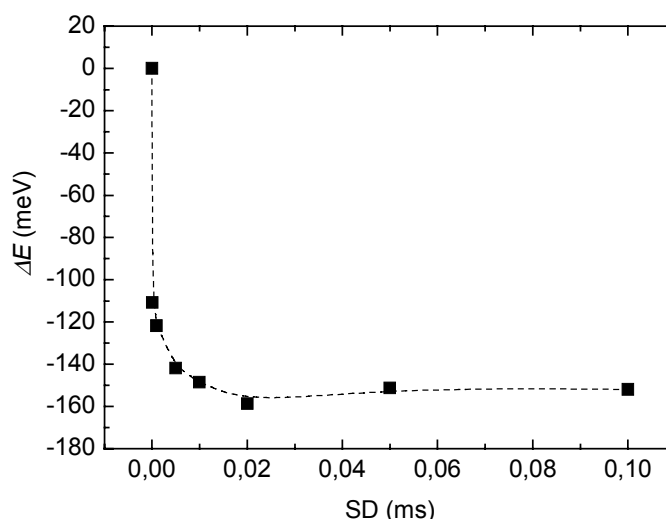


Figura 4.31 – Diferença energética entre a emissão detectada em estado estacionário e os espectros medidos em modo resolvido no tempo, para atrasos temporais entre 8×10^{-5} e 10^{-1} s. A linha tracejada é um guia visual.

Relativamente à componente azul-violeta, os nossos resultados estão restringidos ao intervalo de atrasos de detecção entre 8×10^{-5} e 5×10^{-2} s, pois esta emissão ocorre numa escala de tempo duas ordens de grandeza inferior aos mecanismos de recombinação da banda azul. Assim, para podermos recolher um conjunto de dados como aquele registado para a emissão associada aos grupos NH, teríamos que utilizar atrasos temporais inferiores a 0,08 ms, o que está fora do alcance do nosso equipamento laboratorial. De facto, a energia de emissão, para este intervalo de atrasos temporais não varia estando centrada invariavelmente em torno dos 2,94 eV. Este valor é coincidente com a energia detectada em estado estacionário, para o mesmo comprimento de onda de excitação (neste caso, 365 nm), o que significa que temos $\Delta E = 0$. Apesar de ser esperado $\Delta E \neq 0$, este facto não contraria a proposta de esta emissão ser do tipo par dador-aceitador. Aliás, um comportamento semelhante foi referido para nanocristais de silício, onde apesar da intensidade da emissão depender sublinearmente da potência de excitação (indicando a presença de pares D-A), o espectro resolvido no tempo não sofre alterações à medida que o atraso temporal na detecção aumenta de 0 para 50 μ s, à temperatura ambiente [230].

Sumariando os resultados descritos até ao momento podemos afirmar que ambas as componentes da emissão de luz branca são mediadas por recombinações entre pares D-A, tal como no caso das respectivas diaminas. A afirmação de que a componente menos energética tem origem nos grupos NH das pontes de ureia ou uretano e que a componente azul-violeta resulta de recombinações electrão-lacuna nos domínios siliciosos, foi conseguida através da descrição e análise da luminescência dos precursores envolvidos na síntese dos híbridos. A estes resultados adicionou-se informação estrutural e morfológica. É importante referir que ambas as emissões têm características típicas de materiais amorfos, nomeadamente, o perfil gaussiano com um valor da largura a meia altura da ordem de 0,4-0,5 eV, a pequena dependência da energia e da largura a meia altura dos espectros de emissão com a variação da temperatura entre 14 e 300 K. Como veremos em maior detalhe no capítulo seguinte, o deslocamento para o vermelho da emissão da banda dos nanodomínios siliciosos com o aumento do comprimento de onda de excitação foi apenas observado em estruturas amorfas ou desordenadas como, por exemplo: silício poroso, *p*-Si [221,231], silício amorfo hidrogenado *a*-Si:H [222,232], vidros de As₂Se₃ [233], o carbono hidrogenado amorfo, *a*-C:H [234] e o carboneto de silício amorfo hidrogenado, *a*-SiC:H [235].

Nos últimos parágrafos deste capítulo, vamos especular acerca da natureza química e dos mecanismos de recombinação responsáveis pela emissão do tipo D-A, característica da emissão azul e azul-violeta. Começamos esta análise pela componente menos energética.

Foi reportado que a existência de defeitos com cargas opostas contribui tanto em *c-SC* [228,236], como em *a-SC* [230,237,238] e compostos orgânicos [239,240-242] para a recombinação radiativa entre electrões e lacunas. Na década de setenta, foi referido que cristais de ureia, $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$, e de tioureia, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, eram luminescentes na região espectral do azul-verde (400-500 nm), quando iluminados por radiação de raios-X [239,240]. Foi proposto que os defeitos responsáveis pela luminescência seriam gerados pela quebra de ligações intermoleculares de hidrogénio entre grupos ureia (ou tioureia) adjacentes. O átomo de oxigénio de cada molécula de ureia está ligado a quatro átomos de hidrogénio de duas outras moléculas de ureia, estabelecendo ligações fracas por ligações de hidrogénio, do tipo $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$. Quando os cristais são iluminados por raios-X a transferência de átomos de hidrogénio é induzida, formando-se dois defeitos do tipo NH_3^{3+} e NH^- . Estes dois defeitos actuam, respectivamente, como centros de atracção e de cedência de electrões que podem recombinar entre si e originar a referida emissão [239,240]. Este tipo de recombinação é, usualmente, designado por transferência protónica induzida. Outras reacções fotoinduzidas envolvendo hidrogénio foram reportadas para polímeros semicondutores [241], sistemas orgânicos envolvendo grupos amina [242-244] e zeólitos microporosos [216,245,246].

Durante este capítulo, foram apresentados vários argumentos que relacionam a emissão azul dos di-ureiasils (e di-uretanosils) com os grupos NH das ligações por ponte de ureia (e uretano). Podemos sugerir que o mesmo tipo de defeitos será responsável pela emissão azul, nomeadamente NH_3^+ e NH^- para as diaminas e NH_2^+ e N^- para os híbridos. Esta atribuição parece ser consistente com o comportamento observado para a variação da intensidade de emissão das soluções de jeffamine ED-2001® em água e THF (figura 4.7). Os dois solventes diferem na polaridade das suas moléculas, ou seja, as moléculas de água são mais polares do que as de THF. Assim, a água pode comportar-se, como veículo de transporte para os átomos de hidrogénio entre os defeitos referidos, contribuindo para uma maior eficiência da luminescência. Esta hipótese justifica, assim, o

facto de as soluções de diamina em água emitirem com uma intensidade superior à intensidade das soluções em THF. O desvio para o vermelho observado para a emissão das soluções aquosas relativamente à emissão das soluções em THF pode ser interpretado com base no modelo da dependência da energia de emissão com o tamanho dos centros emissores, ou seja, pares mais distantes emitem a maiores comprimentos de onda.

Um outro dado experimental que suporta este modelo assenta na variação do rendimento quântico absoluto para esta componente de emissão. Conforme apresentámos na Secção 4.3.3, o rendimento quântico da emissão azul dos di-ureiasils pode ser individualizada, relativamente ao rendimento total da emissão, porque para um comprimento de onda de excitação de 420 nm o processo de ajuste (Secção 4.3) revelou a presença de apenas esta componente de luminescência. Aumentando a cadeia polimérica desde 8,5, U(600), para 15,5 unidades de OCH_2CH_2 , U(900), o rendimento quântico cresce $\approx 21\%$. Aumentando o número de unidades de OCH_2CH_2 para 40,5, U(2000) o rendimento diminui em $\approx 11\%$. É importante referir que a densidade de grupos NH presente em cada híbrido aumenta com a diminuição da cadeia polimérica, de acordo com o já referido. Assim, como o híbrido com menor densidade de centros emissores, U(2000), tem um rendimento quântico superior ao híbrido com maior densidade de centros emissores, U(600), é, desde já claro que o aumento do comprimento da cadeia orgânica favorece o mecanismo de luminescência. Este facto é, também, consistente com o modelo sugerido, pois para cadeias mais curtas, apesar da maior proximidade entre grupos ureia, existem fortes ligações por ligações de hidrogénio (Secção 3.1) que localizam o protão e dificultam a transferência induzida de átomos de hidrogénio entre grupos NH. No caso das cadeias mais longas, apesar da maior distância entre os referidos grupos, não existe evidência de interacções fortes por ligações de hidrogénio. Assim, o protão tem maior poder de deslocalização entre grupos NH. O facto de o di-ureiasil U(900) apresentar um valor de ϕ superior aos restantes híbridos reforça os argumentos apresentados. Por um lado, também não existem interacções fortes por ligações de hidrogénio e, por outro lado, o tamanho da cadeia orgânica é inferior ao observado para o U(2000). Conjugando estes dois factores, o mecanismo de transferência protónica induzida é favorecido.

Finalmente, a existência nas diaminas e nos híbridos de protões livres (móveis) foi comprovada por medidas de impedância complexa [247,248]. Na tabela 4.4 apresentam-se os valores da condutividade protónica σ , medidos à temperatura de 26-27 °C, para os

híbridos U(2000) e U(600) e para a diamina jeffamine ED-2001®. Os valores de condutividade presentes na tabela 4.4 suportam a existência de protões móveis nos di-ureiasils e na jeffamine ED-2000®, validando o mecanismo da transferência protónica induzida. Estes resultados mostram, também, que a mobilidade dos protões nos di-ureiasils aumenta com o aumento da cadeia polimérica do U(600) para o U(2000), de acordo com a hipótese levantada para explicar os dados de luminescência. Ainda que o valor da condutividade para a diamina seja inferior ao observado para híbrido U(2000), este é superior ao valor da condutividade do di-ureiasil de menor comprimento de cadeia polimérica. Estes resultados podem ser, também, interpretados atendendo às interações fortes por ligações de hidrogénio que se estabelecem no U(600) que contribuem para uma menor mobilidade do protão.

Em conclusão, parece poder sugerir-se este mecanismo de transição protónica induzida como podendo estar na origem da emissão azul dos di-ureiasils e di-uretanosils.

Tabela 4.4 – Condutividade protónica, σ (S/cm), medida à temperatura de 26-27 °C, para os híbridos di-ureiasils U(2000) e U(600) e para a diamina jeffamine ED-2001®.

U(2000)	U(600)	jeffamine ED-2001®
$3,4 \times 10^{-8}$	$9,2 \times 10^{-10}$	$3,9 \times 10^{-9}$

A origem fisico-química da emissão associada aos nanodomínios siliciosos vai ser discutida com base nas hipóteses levantadas para outros materiais baseados em silício. Dentro desta classe de materiais, o *p*-Si tem sido um dos semicondutores mais estudados a nível de propriedades de luminescência, devido ao enorme interesse tecnológico, económico e comercial em dispositivos emissores de luz baseados em Si. Desde a primeira referência, em 1990 por *Canham* [66], referindo emissão na região espectral do visível (600-800 nm) têm sido inúmeros os trabalhos publicados envolvendo uma explicação para a observação desta luminescência.

A primeira observação importante prende-se com o facto de a emissão na região espectral do visível não poder ser explicada, tendo por base as propriedades bem conhecidas do silício cristalino, *c*-Si. Isto, porque a energia do hiato óptico do semiconductor cristalino situa-se na região do infravermelho, em torno de 1,1 μm , e ocorre através de uma transição indirecta que não é eficiente à temperatura ambiente.

Uma explicação avançada para a emissão do *p*-Si invoca a presença de partículas de silício com dimensões nanométricas ou linhas quânticas (*quantum wires*) que devido a efeitos de confinamento quântico, QC, seriam responsáveis pela emissão no visível. O confinamento quântico dos portadores nas regiões nanométricas provoca um alargamento do hiato óptico e um incremento da força do oscilador, induzindo, assim, uma emissão eficiente à temperatura ambiente [66]. Esta explicação, envolvendo efeitos de confinamento quântico, é baseada em vários resultados experimentais, em particular, no desvio para o azul da emissão, desde o infravermelho para a região espectral do vermelho, relativamente à emissão do silício cristalino [66]. Em materiais nanoestruturados baseados em silício é conhecido um modelo hierárquico dimensional que estabelece a energia de emissão, de tal modo que a um aumento dimensional da rede de silício corresponde uma diminuição da energia de recombinação [212-215,249,250]. A figura 4.32 esquematiza este modelo.

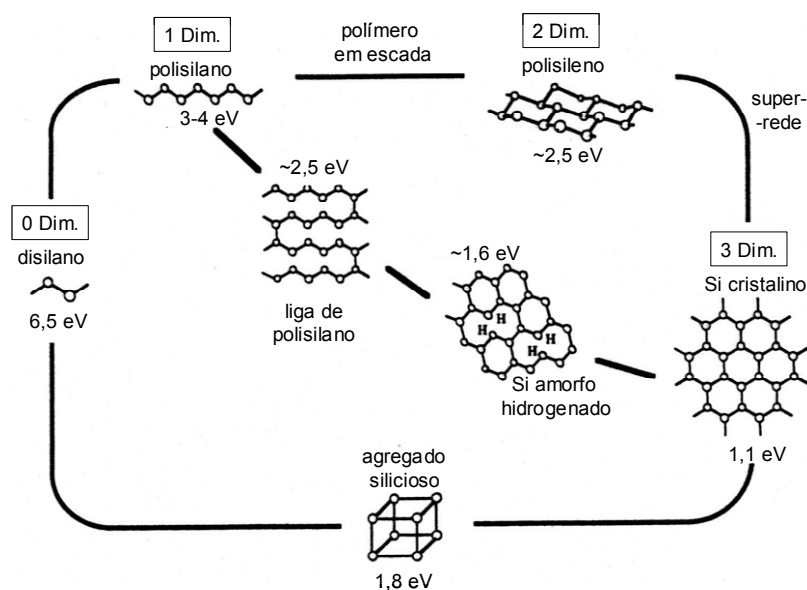


Figura 4.32 - Esquema do modelo hierárquico dimensional que estabelece a energia de emissão de materiais baseados em silício. Adaptado da Ref. 249.

Uma interpretação alternativa para os mecanismos de recombinação subjacentes à emissão associada a estruturas amorfas invoca a presença de estados localizados induzidos pela desordem estrutural ou pela presença de impurezas ou defeitos [275,279]. É conhecido que a energia de recombinação originada em estados localizados depende da energia de excitação e que este é um processo activado termicamente.

Ainda que a energia de emissão associada aos domínios siliciosos dependa do tamanho do domínio (figura 4.20), o seu desvio para o vermelho com o aumento do comprimento de onda de excitação (figura 4.17) e o comportamento típico de *Arrhenius* evidenciado pelo respectivo de vida com o aumento da temperatura entre 14 e 300 K, indicando um processo termicamente activado (figura 4.13), sugerem a presença de estados localizados induzidos, provavelmente, pelo carácter amorfo dos domínios siliciosos e/ou pela presença de defeitos.

Em conjunto com a discussão respeitante aos mecanismos físicos subjacentes à emissão na região espectral do visível de materiais baseados em silício, algumas hipóteses têm sido sugeridas no que diz respeito à origem química das espécies luminescentes, nomeadamente (i) contaminação de superfície com solventes orgânicos luminescentes [251], (ii) a presença de uma fase amorfa α -Si [221,252], (iii) defeitos de oxigénio [255,256] e (iv) a formação de estruturas siliciosas do tipo do siloxeno ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$) ou cadeias de polisilano $[(\text{SiH})]_n$ [253].

A formação deste último tipo de estruturas, envolvendo átomos de oxigénio ou hidrogénio, foi inicialmente reportada tendo por base as semelhanças entre a luminescência característica do silício poroso e a emissão do α -Si:H [253]. Cálculos *tight-binding* efectuados para a ligação Si-H demonstraram que a presença de mono hidretos do tipo SiH conduzem à formação de estados ligantes, dentro da banda de valência. Assim, o hiato óptico é alargado em energia, relativamente ao caso do Si cristalino. Aumentando a concentração de hidrogénio, como no caso de SiH_2 , verificar-se-ia um aumento ainda maior para a energia de E_g . Dados experimentais validam estes resultados [254].

A hipótese envolvendo defeitos de oxigénio é, usualmente, relacionada com o maior desvio para o azul, relativamente à emissão do c -Si (emissão na região espectral do azul: 420-490 nm) [255,256]. A origem para esta emissão mais energética foi associada à presença de camadas de silício e oxigénio rodeando as nanopartículas de silício. É conhecido que a sílica pura, SiO_2 , não emite eficientemente, à temperatura ambiente, na região espectral do visível, exceptuando se previamente sujeita a tratamentos térmicos adequados [257]. Através destes, cria-se deficiência em oxigénio, conseguindo-se emissão azul de SiO_x , $x \leq 1,4$. Óxidos amorfos emitem com uma gama de energias elevada, entre 1,8 e 4,4 eV, devido à presença de diferentes defeitos e impurezas [250,258-262].

A possível existência de defeitos de oxigénio como origem das propriedades de luminescência em híbridos orgânicos-inorgânicos preparados a partir de TEOS e MTEOS [332] e baseados em APTES modificado por ácidos carboxílicos [333] foi, recentemente, sugerida. Neste último caso, observou-se que aumentando a temperatura do tratamento térmico entre 20 e 200 °C a intensidade de emissão era incrementada. Mais ainda, a intensidade de luminescência é favorecida para os híbridos cujo tratamento térmico decorreu em condições de vácuo, face aos materiais tratados com exposição ao ar [333]. Estes resultados foram interpretados tendo por base o facto de maiores temperaturas e condições de vácuo favorecerem a criação de defeitos de oxigénio. Os híbridos preparados a partir de TEOS e MTEOS [332] foram estudados pela técnica de ressonância paramagnética electrónica, EPR, que demonstrou a existência de defeitos relacionados oxigénio. Um outro defeito associado a impurezas de carbono foi, também, proposto para explicar a origem da emissão nestes materiais [46,332]. Através de tratamentos térmicos adequados, são criadas impurezas de carbono na rede siliciosa -O-Si-O formando ligações do tipo -O-C-O- e/ou -Si-C-. Porém, estes defeitos só apresentam propriedades luminescentes activas após tratamentos térmicos a temperaturas elevadas (> 400 °C) [46,332]. Assim, podemos excluir de imediato tais defeitos como estando na origem da emissão dos di-ureiasils e di-uretanosils, uma vez que estes são luminescentes sem que para tal seja necessário efectuar um tratamento térmico. É de referir que no caso dos defeitos de oxigénio, apesar de tratamentos térmicos efectuados a temperaturas entre 20 e 200 °C contribuírem para um aumento da intensidade de emissão dos híbridos baseados em APTES, os xerogeis são luminescentes previamente a tais tratamentos [46,332].

Os resultados de fotoluminescência associados à presença de domínios siliciosos nos di-ureiasils e di-uretanosils evidenciam processos de recombinação mediados por pares D-A associados a estruturas desordenadas. Porém, a descrição detalhada da origem físico-química de tal emissão permanece em discussão, pois até este momento não temos evidências experimentais que nos permitam identificar a natureza química dos pares D-A. Podemos, no entanto, referir que resultados preliminares de EPR demonstraram que os di-ureiasils e di-uretanosils apresentam sinais paramagnéticos, à temperatura ambiente. Este dado concorda com a possível existência de defeitos relacionados com oxigénio.

Capítulo 5

Modelos de recombinação

5.1. Introdução

Conforme o descrito no Capítulo 4 (figura 4.19), a variação da energia de emissão associada aos domínios siliciosos apresenta dois comportamentos distintos com a variação da energia de excitação E_x . Esta dependência é descrita por dois regimes: (i) regime linear, para $E_x < E_{0t}$, caracterizado por uma dependência linear em E_x do máximo de intensidade de emissão, E_p , com um declive $m \approx 0,5$ e (ii) regime de saturação, para $E_x \geq E_{0t}$, onde E_p é independente da energia de excitação e igual a E_{\max} (ver figura 5.1).

Este comportamento é comum a outros materiais, tendo sido já reportado para o silício amorfo hidrogenado, $a\text{-Si:H}$ [222,232,265]. Através da recolha de dados de luminescência disponíveis na literatura, onde se observa uma dependência de E_p com E_x , foi possível verificar que o seleneto de arsénio, As_2Se_3 [233,264], o carbono hidrogenado amorfo, $a\text{-C:H}$ [234] e o carboneto de silício amorfo hidrogenado, $a\text{-SiC:H}$ [235], apresentam, também, uma dependência linear com declive $m \approx 0,5$. A variação da energia do máximo de intensidade com a variação da energia de excitação num determinado intervalo, para outros materiais como o silício poroso, $p\text{-Si}$ [231], o carboneto de silício amorfo, $a\text{-SiC}$ [266], o carbono hidrogenado (tipo diamante), $a\text{-C:H}$ [267], o siloxeno,

$\text{Si}_6(\text{OH})_3\text{H}_3$ [268] é também linear, embora caracterizada por declives diferentes de 0,5, ou seja, respectivamente, $0,09 \pm 0,03$; $0,28 \pm 0,01$; $0,37 \pm 0,06$ e $0,41 \pm 0,01$. Fang e colaboradores reportaram o comportamento de dois filmes amorfos de carbono hydrogenado, $a\text{-C:H}$, preparados a partir de benzeno e tolueno, cujo declive é respectivamente de 0,3 e 0,5 [269]. A figura 5.1 apresenta as energias correspondentes ao máximo de emissão recolhidas para os materiais anteriormente referidos. Note-se que apenas em alguns casos foi possível recolher dados referentes ao regime linear e de saturação.

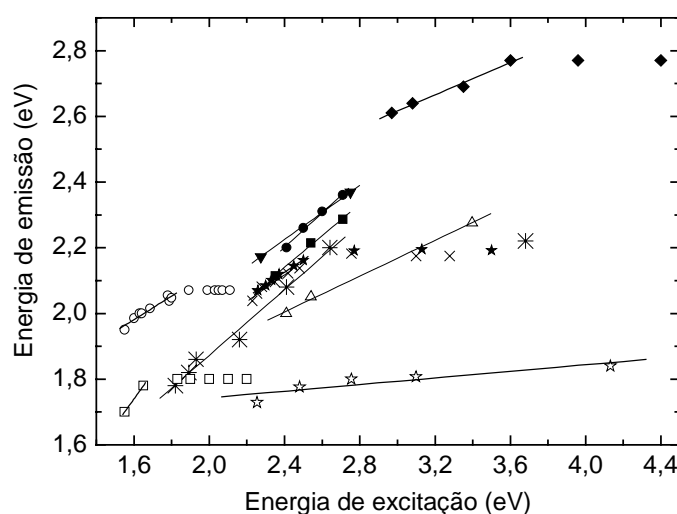


Figura 5.1 – Variação da energia de emissão correspondente ao máximo de intensidade com a energia de excitação para diferentes materiais amorfos: As_2Se_3 (■) [233] e (□) [264], (●) [222,232], (○) [265] $a\text{-Si:H}$, (Δ) $a\text{-Si:C}$ [266], (✱) $a\text{-SiC:H}$ [235], (×) $a\text{-C:H}$ tipo diamante [267], (▼) siloxeno [268], (◆) $a\text{-C:H}$ preparado a partir de tolueno e de (★) benzeno [269], (☆) $p\text{-Si}$ [231]. As linhas representam um ajuste linear ao regime linear.

5.2. Efeito da desordem

A interpretação deste tipo de comportamento não está ainda clara, apesar da existência de alguns modelos, aplicados para o caso do $a\text{-Si:H}$ [232,265,267,270], e que serão apresentados e discutidos em detalhe, nas secções seguintes.

Para um melhor entendimento dos conceitos envolvidos na definição desses modelos, torna-se relevante caracterizar os vários graus e tipos de desordem em materiais

semicondutores e qual a sua influência nos estados electrónicos. Partimos da análise de sistemas cristalinos para chegarmos aos materiais amorfos. Um sólido cristalino é composto por uma distribuição espacial regular de átomos, de tal modo que todos os átomos se encontram no mesmo ambiente (cristal perfeito). No caso de esta ordem estrutural se limitar aos primeiros vizinhos (ordem de curto alcance) ou a um número restrito de vizinhos superior ao anterior (ordem de médio alcance) o material é designado como material amorfo. Existem vários tipos de desordem, nomeadamente, desordem posicional e composicional que se traduzem respectivamente na presença de defeitos e impurezas. A existência de orbitais ligantes parcialmente ocupadas podem causar a existência de defeitos, tais como ligações flutuantes (*dangling bondings*), onde podemos encontrar um ou mais electrões desemparelhados [227,271]. Este tipo de defeitos pode ser compensado por saturação via átomos de hidrogénio (*hydrogen passivation*), induzida, por exemplo, por tratamentos térmicos.

Independentemente do grau ou tipo de desordem existente no material, o afastamento estrutural relativamente a um cristal perfeito, vai provocar alterações na periodicidade do potencial gerado pelos átomos e, conseqüentemente, na densidade de estados electrónica. A densidade de estados de um semiconductor cristalino apresenta limites bem definidos nos extremos das bandas de condução e de valência, respectivamente, designados por E_{0c} e E_{0v} , originando a existência de um hiato óptico com uma energia bem definida, E_g . O hiato óptico, E_g , define uma região de energias proibidas, onde a densidade de estados é nula.

Os estados estendidos, característicos da ausência de desordem, são descritos por funções de onda estendidas ou deslocalizadas, com uma amplitude considerável em todo o material. Estes estados são descritos pela teoria de *Bloch* [272,273]. Esta teoria de bandas, é uma teoria das partículas independentes que considera a existência de um conjunto de estados estacionários, $\varphi_{\vec{n}\vec{k}}$, acessíveis aos electrões e pelos quais estes se distribuem de acordo com a estatística de *Fermi-Dirac*. Esses estados são determinados pela solução da equação de *Schrödinger*, $\hat{H} \varphi_{\vec{n}\vec{k}} = E_{\vec{n}\vec{k}} \varphi_{\vec{n}\vec{k}}$, cujo Hamiltoniano \hat{H} é descrito da seguinte forma.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (5.1)$$

onde \vec{k} é o vector de onda e n o índice da banda. O primeiro termo representa a energia cinética electrónica e $V(\vec{r})$ é o potencial cristalino que actua o electrão e inclui a interacção com os restantes electrões e os núcleos atómicos. A determinação das soluções da equação de *Schrödinger* implica algumas aproximações, nomeadamente que os núcleos dos átomos estão fixos nas suas posições de equilíbrio (aproximação adiabática) e que o potencial $V(\vec{r})$ é periódico, tal que $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{a})$, onde \vec{a} um vector da rede. Consequentemente, \hat{H} , também, é periódico. As soluções próprias são as denominadas funções de *Bloch*, $\varphi_{\vec{n}\vec{k}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r})$. Os estados electrónicos em materiais cristalinos perfeitos são sempre descritos por funções de onda estendidas ou deslocalizadas.

Para sólidos amorfos, \vec{k} deixa de ser um bom número quântico, pois a ordem de longo alcance exigida não existe. Então, qual o significado para sólidos amorfos de conceitos como densidade de estados e hiato óptico e qual a natureza dos seus estados electrónicos?

A chave para o esclarecimento das propriedades ópticas dos semicondutores amorfos, *a-SC*, reside no conceito de densidade de estados. No caso da ordem de curto alcance ser dominante, a densidade de estados será dominada pela natureza da ligação química. Do ponto de vista químico, uma ligação resulta da interacção entre orbitais de átomos adjacentes, de tal modo que se forma uma orbital ligante e outra anti-ligante. Num sólido, como consequência da sobreposição de vários estados atómicos, os níveis ligantes e anti-ligantes alargam-se formando bandas. Estados ligantes originam a banda de valência e estados não ligantes resultam na banda de condução.

A existência de um hiato óptico em materiais amorfos, foi formalizada por *Weaire* e *Thorpe* em 1971 [274,275], usando uma aproximação *tight-binding*. O Hamiltoniano que representa este modelo pode ser escrito como [276]:

$$H = \sum_i \sum_{\mu \neq \mu'} |i\mu\rangle V_1 \langle i\mu'| + \sum_i \sum_{\mu} |i\mu\rangle V_2 \langle i\mu\mu| \quad (5.2)$$

onde i_μ representa um vizinho próximo do átomo i , μ e μ' simbolizam orbitais diferentes desse átomo. O primeiro e segundo termo do segundo membro traduzem, respectivamente, interações intra e inter-atômicas. As conclusões importantes que resultam deste Hamiltoniano são que a estrutura de bandas depende da razão V_1/V_2 e, fundamentalmente, que existe sempre um hiato na densidade de estados entre a banda de valência e a banda de condução, respectivamente, derivado de estados ligantes e não ligantes. Este último resultado demonstrou que a desordem não destrói E_g e que este é, essencialmente, dependente da ordem de curto alcance. Assim, o conceito de hiato de energia e de densidade de estados é válido tanto para semicondutores cristalinos como para semicondutores amorfos.

Porém, a não existência de ordem de longo alcance confere aos sólidos amorfos uma propriedade única que é a existência de estados localizados. Um estado localizado é caracterizado por uma função de onda, centrada num determinado conjunto de átomos, que decresce com um factor exponencial $e^{-\lambda r}$, onde λ^{-1} designa o comprimento de localização. Um estado localizado difere de um estado estendido ou deslocalizado, por possuir uma função de onda, cuja amplitude é significativamente diferente de zero numa zona restrita do material. Assim, para distâncias superiores a λ^{-1} a probabilidade de encontrar um electrão é pequena. Os estados estendidos, característicos da ausência de desordem, são descritos por funções de onda estendidas ou deslocalizadas, com uma amplitude considerável em todo o material. Estes estados são descritos pela referida teoria de *Bloch* [272,273]. Porém, estados localizados podem ocorrer em semicondutores cristalinos, *c*-SC, devido à presença de impurezas ou defeitos. No entanto, estes estados possuem um carácter extrínseco, conduzindo à presença de níveis de energia discretos dentro do hiato óptico. Num sólido amorfo, estados localizados são intrínsecos e formam uma banda de energia em vez de níveis discretos.

O primeiro critério de localização, ou seja, localização induzida por desordem, correspondente à transição entre estados estendidos (estados de *Bloch*) e estados localizados foi sugerido por *Anderson*, em 1958 [276]. *Anderson* considerou que um sistema desordenado de átomos é caracterizado por uma sucessão de poços de potencial, cuja profundidade varia aleatoriamente de átomo para átomo (figura 5.2 A), em vez de um potencial único típico de materiais cristalinos (figura 5.2 B).

A intensidade do potencial aleatório é representada por W , enquanto que B representa a intensidade do potencial cristalino, ou seja, caracteriza a energia cinética dos electrões. A competição entre a energia potencial e a energia cinética, W/B , vai determinar a possível localização do electrão. *Anderson* demonstrou matematicamente que quando o parâmetro de desordem W/B é suficientemente elevado todos os estados estão localizados [276]. *Mott* demonstrou ainda que para graus de desordem inferiores, apenas os estados na cauda das bandas seriam localizados [277,278].

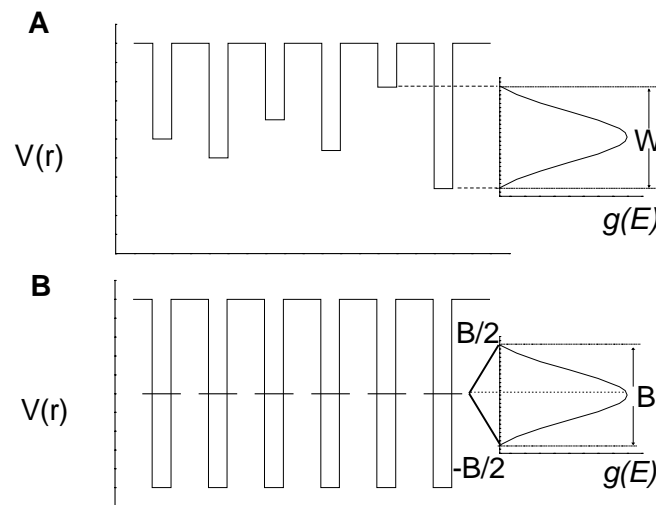


Figura 5.2 –Esquema de um (A) potencial desordenado com largura W e (B) potencial cristalino com intensidade B .

É importante realçar que a localização no sentido de *Anderson* é uma consequência directa da desordem num contexto em que o electrão é uma partícula independente (não existe qualquer interacção entre electrões). Esta situação pode ser retratada do seguinte modo: para valores de energia E elevados os electrões movem-se em estados estendidos. Quando a energia E se aproxima de um dado valor E_A o movimento dos electrões reduz-se espacialmente, de tal modo que para valores inferiores a E_A a energia potencial domina a energia cinética e o electrão fica espacialmente localizado. A energia E_A é determinada pelo parâmetro de desordem W/B .

A separação entre os estados estendidos e os estados localizados, na banda de valência e na banda de condução, ocorre a uma energia bem definida que define um novo conceito de hiato, descrito e denominado como hiato de mobilidade, E_M , por *Mott* [275,279].

5.2.1. Densidade de estados

A forma específica da densidade de estados para um *c*-SC depende da ordem de longo e curto alcance, ainda que mais fortemente desta última, como foi referido. A figura 5.3 A mostra a densidade de estados típica para um semiconductor cristalino perfeito.

A densidade de estados apresenta uma forma estruturada, todos os estados são estendidos e no topo da banda de valência e no mínimo da banda de condução o limite da densidade de estados é bem definido, de tal modo que o hiato óptico tem uma energia E_g característica.

Para semicondutores amorfos, onde a ordem de longo alcance é destruída, a estrutura e o limite da densidade de estados bem definido desaparecem. A densidade de estados estende-se exponencialmente para energias dentro do hiato óptico, devido ao surgimento de estados localizados (figura 5.3B).

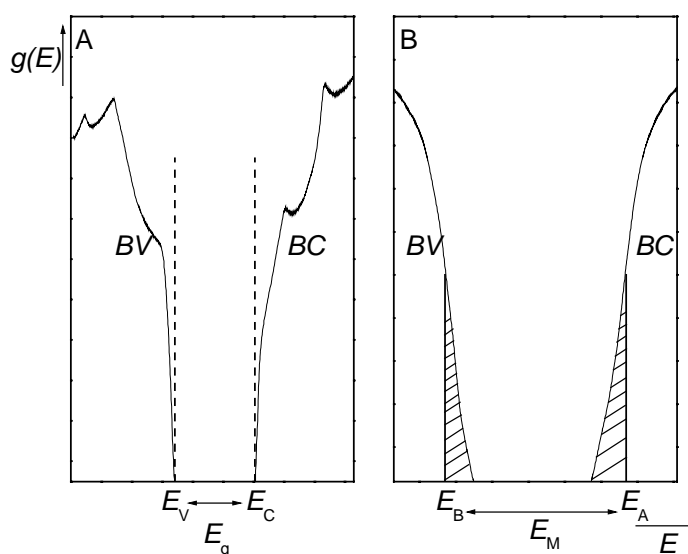


Figura 5.3 – Densidade de estados: (A) semiconductor cristalino perfeito: as linhas verticais a tracejado indicam os limites bem definidos da BC e BV. (B) Semiconductor amorfo: Na cauda da BC e BV existem estados localizados e E_A e E_B representam os limites de mobilidade.

Considerando que a ordem de curto alcance não é afectada, é de esperar que exista similaridade entre a BC e a BV. Tal como sugerido por *Mott*, E_A e E_B separam estados localizados de estados estendidos. Para valores de energia entre os limites de mobilidade, os portadores sofrem uma redução na sua mobilidade que corresponde à localização da sua

função de onda. Assim sendo, o movimento dos portadores dentro dos estados localizados está condicionado e, usualmente, é descrito pelo modelo de *hopping* ou pelo modelo da captura múltipla ou modelo da captura múltipla estendida. Estes três tipos de movimento acessíveis aos portadores estão esquematizados na figura 5.4.

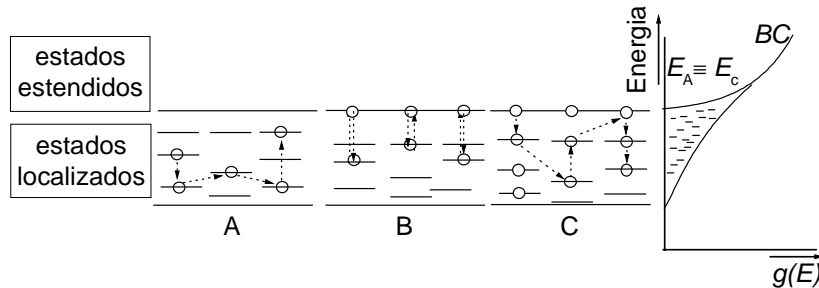


Figura 5.4 – Esquema do movimento dos portadores em estados localizados: (A) modelo de *hopping*, (B) modelo da captura múltipla e (C) modelo da captura múltipla estendida.

Assim sendo, e para o caso de movimentos do tipo A, um electrão com energia inferior a E_A move-se entre estados localizados através de saltos activados termicamente, recebendo energia das vibrações da rede, não transitando para estados estendidos [275]. No caso de o portador saltar para um estado de menor energia, face ao estado de partida, a conservação de energia é garantida pela emissão de um ou mais fonões da rede. Estas transições entre estados, que ocorrem para temperaturas $T > 0$, são reversíveis, podendo o portador transitar para estados de menor ou maior energia. A $T = 0$ K, zero absoluto, o electrão tem mobilidade nula. Como consequência imediata, a esta temperatura, a contribuição destes portadores a condução é nula [275]. No modelo da captura múltipla (B) o portador pode transitar apenas entre estados localizados e estados estendidos. O modelo da captura múltipla estendida (C) reúne as propriedades dos dois movimentos referidos. O electrão pode comunicar entre estados estendidos e localizados e, ainda, efectuar transições entre este último tipo de estados [275].

Electrões com energia superior a E_A encontram-se em estados estendidos e, como tal, podem mover-se livremente sem necessitarem de ajuda da rede. Na banda de valência o limite de mobilidade das lacunas é E_B . O intervalo de energia definido pelos limites de mobilidade, E_A e E_B , ainda que represente um pseudo-hiato, é denominado de hiato de mobilidade [275].

Podemos dizer que nos semicondutores amorfos existem, pelo menos, dois hiatos de energia, o hiato óptico e o hiato de mobilidade que, para semicondutores cristalinos, se encontram degenerados no denominado hiato óptico entre E_A e E_B .

5.2.1.1. Forma da densidade de estados localizados

A existência de estados electrónicos com energias compreendidas dentro de E_g , bem como a sua forma, pode ser experimentalmente determinada pela medição do coeficiente de absorção óptica em função da energia, $\alpha(E)$. Para materiais amorfos, verificou-se experimentalmente que o coeficiente de absorção apresenta três regimes distintos com a variação da energia [275]. Observou-se um primeiro regime caracterizado por um aumento lento de $\alpha(E)$, correspondente a excitações da banda de valência para estados de defeitos. Este regime não é comum a todos os materiais, ocorrendo com maior frequência em vidros calcogenetos. De seguida, regista-se uma variação exponencial que pode ser traduzida pela expressão (5.3):

$$\alpha(E) = I_0 \exp[\beta(E - E_0)] \quad (5.3)$$

onde β é, aproximadamente, uma constante [280,281], pelo que a absorção óptica é independente da temperatura. O hiato óptico é representado por E_0 . Esta cauda de absorção exponencial é, usualmente, conhecida como cauda de *Urbach* [275,280,281] e ocorre para valores de energia próximos do hiato óptico E_0 . Finalmente, o coeficiente de absorção apresenta uma variação menos acentuada de acordo com:

$$\alpha(E) = B[E - E_0]^n \quad (5.4)$$

onde B é uma constante e n toma, usualmente, o valor 2 [275].

Apesar de a desordem ser característica de materiais não cristalinos, a presença de estados dentro de E_g foi, também, observada em sistemas cristalinos, onde também existe uma cauda de *Urbach*, [275,280,281] caracterizada pela expressão:

$$\alpha(E) \propto \exp[\beta(E - E_0)] \quad (5.5)$$

onde $\beta \approx 1/KT$, tal que K é a constante de *Boltzman* e T a temperatura [280]. Apesar de similar à expressão (5.3), $\alpha(E)$ é, neste caso, dependente da temperatura. A origem desta cauda de absorção está relacionada com a presença de impurezas ou defeitos [282] e não com a desordem intrínseca a semicondutores amorfos.

Evidências experimentais, como a variação experimental do coeficiente de absorção com a energia, descrita anteriormente, bem como teorias que descrevem a forma das bandas de valência e condução [274,275,283], mostram que na presença de desordem estas perdem a estrutura bem definida e mergulham exponencialmente dentro do hiato de energias E_g .

As emissões radiativas provenientes de estados localizados ou estendidos têm características diferentes e a mudança entre o regime de saturação e o regime linear poderá corresponder a uma transição entre a emissão proveniente de estados estendidos para estados localizados, como a seguir se descreve.

5.3. Modelos de recombinação

5.3.1. Modelo do hiato de termalização, E_{0t} [222,233]

O conceito de hiato de termalização, E_{0t} , foi sugerido como mecanismo de explicação do deslocamento para o vermelho do espectro de emissão, com a diminuição da energia de excitação. O hiato de termalização pode ser encarado como um hiato de mobilidade [275,279], pois define a fronteira entre os estados estendidos e os estados localizados, $E_{0t} = E_{0c} - E_{0v}$, onde E_{0c} e E_{0v} são limites de termalização rápida e que devem ser próximos dos limites de mobilidade E_A e E_B anteriormente definidos. Excitando o material com uma energia elevada, $E_x \geq E_{0t}$, povoam-se os estados acima de E_{0t} e a subsequente desexcitação radiativa do sistema ocorre, invariavelmente, a uma energia característica, já que os electrões/lacunas com energia superior/inferior ao hiato de termalização relaxam rapidamente para o mínimo da banda de condução, E_{0c} , e para o topo da banda de valência, E_{0v} , respectivamente, onde recombinaem e originam uma emissão que é independente da energia de excitação. Note-se que a energia correspondente ao máximo

de intensidade, E_{\max} , pode não coincidir com $E_{0t} = E_{0c} - E_{0v}$, uma vez que podemos ter um deslocamento de *Stokes*, ΔS , não nulo. Por deslocamento de *Stokes* entende-se uma perda energética relativamente à excitação, devido á interacção electrão-fonão, que se traduz em desexcitação não radiativa, através dos modos de vibração da rede [274].

Para energias de excitação inferiores a E_{0t} , serão excitados estados localizados que originarão um espectro dependente da energia de excitação e deslocado para o vermelho, relativamente ao caso anterior.

Para explicar os resultados experimentais observados para o *a*-Si:H, *Chen* e colaboradores [222,233] consideraram uma densidade de estados para a banda de condução, $g_c(E)$, e para a banda de valência, $g_v(E)$, como se indica na figura 5.5.

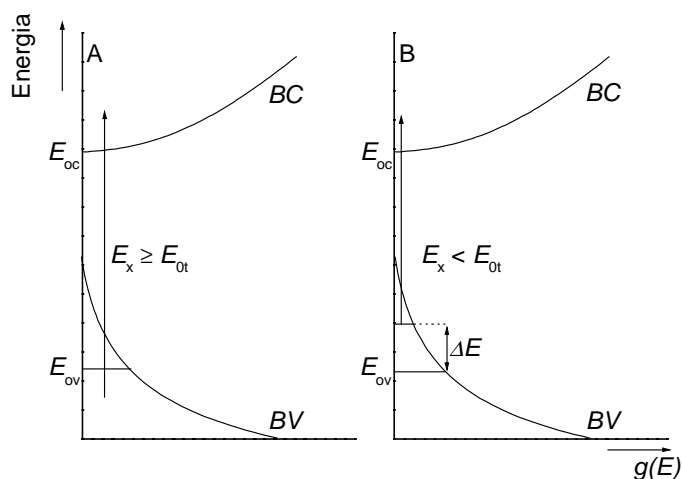


Figura 5.5 – Esquema relativo ao modelo do hiato de termalização. A seta indica (A) excitação de estados estendidos e (B) excitação de estados localizados na banda de valência.

A densidade de estados para a banda de condução e para a banda de valência são definidas pelas seguintes funções:

$$g_c(E) = \begin{cases} C\sqrt{E - E_{0c}} & E > E_{0c} \\ 0 & E < E_{0c} \end{cases} \quad (5.6)$$

e

$$g_v(E) = C_1 \exp\left[\frac{E_{oc} - E}{\beta}\right] \quad (5.7)$$

onde C , C_1 e β são constantes.

Para o caso em que a energia de excitação é superior ao hiato de termalização, os electrões são excitados para estados electrónicos acima de E_{0c} e termalizam para esta energia, enquanto que as lacunas correspondentes, criadas em estados electrónicos com energia inferior a E_{0v} termalizam rapidamente para E_{0v} e, portanto, observamos um espectro de emissão saturado, $I_0(h\omega)$.

O primeiro passo para a aplicação deste modelo, consiste em determinar o número de lacunas, N_b , com energia inferior a E_{0v} , quando a excitação tem uma energia E_x , necessariamente superior a E_{0t} :

$$N_b \propto \int_{E_{0c}}^{E_x + E_{0v}} g_c(E) g_v(E - E_x) dE \quad (5.8)$$

A contribuição dos diferentes estados é ponderada pelo produto das densidades de estado na banda de condução e de valência, ou seja, resulta da convolução das duas bandas. Introduzindo as variáveis y e d , tal que $y = E - E_{0c}$ e $d = E_{0t} - E_x$, é possível encontrar uma forma analítica para o integral da expressão (5.8):

$$\begin{aligned} N_b &= C_3 \exp\left(\frac{E_{0t} - d}{\beta}\right) \times \int_0^d \exp\left(-\frac{y}{\beta}\right) \sqrt{y} dy = \\ &= C_3 \exp(E_x / \beta) \times \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} \beta^{\frac{3}{2}} \text{Erf}\left(\sqrt{\frac{E_x - E_{0t}}{\beta}}\right) - \beta \exp\left(\frac{E_{0t} - E_x}{\beta}\right) \sqrt{E_x - E_{0t}} \right] \end{aligned} \quad (5.9)$$

Para $E_x \leq E_{0t}$, $N_b = 0$, crescendo com o aumento da energia de excitação acima de E_0 . O número de lacunas geradas com energia superior a E_{0v} , N_a , tal que $E_x > E_{0t}$ é a seguinte:

$$N_a \propto \int_{E_x + E_{0v}}^{E_x + E_F} g_c(E) g_v(E - E_x) dE \quad (5.10)$$

onde E_F é o nível de *Fermi*. Dado $g_v(E)$ decair exponencialmente, o limite superior do integral pode ser tomado como ∞ . O integral (5.10) apresenta a seguinte solução analítica:

$$N_a = C_a' \frac{\beta}{2} \exp\left(\frac{E_x}{\beta}\right) \left[2 \exp\left(\frac{E_{0t} - E_x}{\beta}\right) \sqrt{E_x - E_{0t}} + \sqrt{\pi \beta} + \sqrt{\pi \beta} \operatorname{Erf}\left(\sqrt{\frac{E_x - E_{0t}}{\beta}}\right) \right] \quad (5.11)$$

A figura 5.6 ilustra a variação da fracção de lacunas com energia inferior a E_{0v} , $N_b/(N_a + N_b)$, com o aumento da energia de excitação, para o caso do α -Si:H reportado na Ref. 232 .

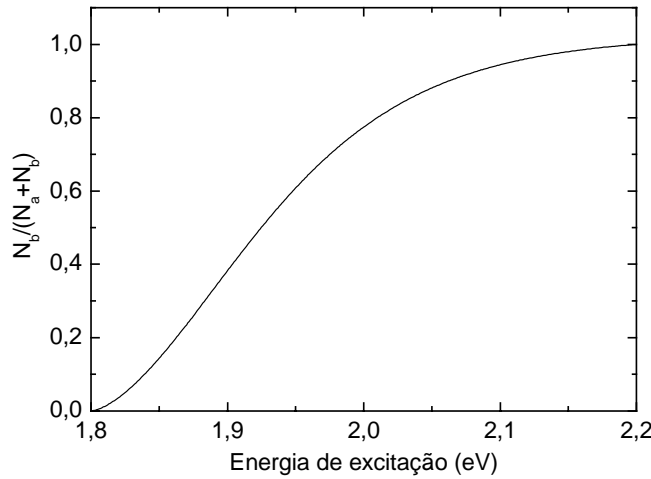


Figura 5.6 – Dependência da fracção de lacunas, com energia inferior a E_{0v} com a variação da energia de excitação para o α -Si:H reportado na Ref. 232: C , C_1 , β e E_{0t} têm respectivamente o valor de $10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^3$, $6 \times 10^{21} \text{ eV}^{-3/2} \text{ cm}^3$, $0,080 \text{ eV}$ e $1,82 \text{ eV}$.

Note-se que para valores pouco superiores a E_{0t} , $E_{0t} + 0,2 \text{ eV}$, 82 % das lacunas estão abaixo E_{0v} , pelo que o espectro de emissão será dominado por N_b .

Por hipótese, todas as lacunas abaixo de E_{0v} contribuem para um espectro de emissão, $I_0 (\hbar\omega)$, cujo máximo é independente de E_x . Porém, se a lacuna tiver uma energia ΔE acima de E_{0v} vai recombinar com um electrão de energia E_{0c} e originar uma emissão,

$I_0(\hbar\omega + \Delta E)$, cujo máximo está desviado para menores energias, relativamente à situação anterior. A intensidade total da emissão observada, $I(\hbar\omega)$, pode escrever-se como a soma de duas contribuições:

$$I(\hbar\omega) = N_b I_0(\hbar\omega) + \int_{\max(E_{0v} + E_x, E_{0c})}^{E_x + E_F} I_0(\hbar\omega + \Delta E) g_c(E) g_v(E - E_x) dE \quad (5.12)$$

onde o primeiro termo, $N_b I_0(\hbar\omega)$, representa o espectro de emissão saturado pesado pelo número de lacunas criadas em estados de energia inferiores a E_{0v} e o segundo termo expressa um espectro de emissão deslocado de uma quantidade ΔE , face à emissão saturada, e que é ponderado pela convolução da densidade dos estados envolvidos. A variável de integração, E , refere-se à energia dos estados da banda de condução envolvidos no processo de recombinação. Assim, o limite superior de integração, $E_x + E_F$ é o maior valor de energia acessível aos electrões da banda de condução, após excitação, enquanto que o limite inferior, $\max(E_{0v} + E_x, E_{0c})$, é o menor valor de energia dos estados da banda de condução excitados, onde é possível excitar electrões. O deslocamento energético do espectro de emissão, $\Delta E = E - E_x - E_{0v}$, é a diferença entre a energia do electrão promovido da banda de valência com energia $(E - E_x)$ e E_{0v} a energia limite do hiato de termalização.

Considerando que o espectro de emissão saturado, $E_x > E_{0t}$, tem uma forma Gaussiana do tipo,

$$I_0(\hbar\omega) = i_0 \exp\left[-(\hbar\omega - E_{\max})^2 / 2\sigma^2\right] \quad (5.13)$$

onde i_0 é uma constante, σ é o desvio padrão da distribuição Gaussiana centrada em E_{\max} . Introduzindo a variável $d = E_{0t} - E_x$ e a variável de integração $x = \Delta E = E - E_x - E_{0v}$, podemos rescrever o integral presente na expressão (5.12) na seguinte forma,

$$i_0 C_4 \int_{\max(d, 0)}^{\infty} \exp\left[-(\hbar\omega + x - E_{\max})^2 / 2\sigma^2\right] \sqrt{x - d} \exp\left(\frac{E_{0t} - x}{\beta}\right) dx \quad (5.14)$$

No caso de $d > 0$, isto é, $E_x < E_{0t}$, o integral (5.14) pode exprimir-se em termos das funções cilíndricas parabólicas [284]. Para $d < 0$ apenas é possível determinar o integral numericamente. O limite de integração em (5.12) foi tomado como infinito, atendendo ao decaimento exponencial da densidade de estados $g_v(E - E_x)$.

Tomando como exemplo de aplicação o sistema a -Si:H [222,233], efectuou-se uma integração numérica, considerando os parâmetros de ajuste fornecidos na Ref. 222. Ainda que este modelo explique de modo qualitativo a dependência do máximo de emissão com a variação da energia de excitação, verificamos que à curva teórica, para a região de pré-saturação, corresponde um declive unitário, enquanto que os resultados experimentais sugerem um declive inferior à unidade. Na figura 5.7 apresentam-se os resultados experimentais obtidos para o a -Si:H, assim como o resultado teórico obtido das expressões (5.12), (5.13) e (5.14).

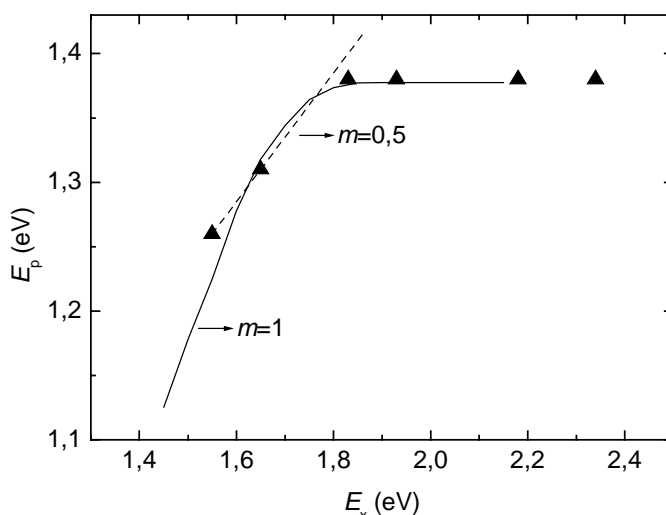


Figura 5.7 – Variação da posição energética do máximo de intensidade com a energia de excitação, dos dados experimentais do a -Si:H [222,232] (\blacktriangle), e dos resultados previstos pelo modelo do hiato de termalização (linha a cheio). A linha a tracejado representa o ajuste linear aos pontos experimentais pertencentes ao regime linear.

Procurando obter uma maior concordância entre os dados experimentais e os resultados teóricos, variaram-se os parâmetros deste modelo. Pretendia-se, em particular, verificar se o declive m estaria dependente de um melhor ajuste dos parâmetros. Porém, estas tentativas foram infrutíferas, uma vez que o valor de m permaneceu sempre igual à unidade.

Com o objectivo de determinar o efeito de se considerarem formas diferentes para a densidade de estados, os cálculos descritos anteriormente foram repetidos, transformando a forma exponencial de $g_v(E)$ numa função linear e parabólica que, no entanto, conduziu ao resultado já obtido para o declive, $m = 1$.

Ainda que este modelo explique de modo qualitativo a dependência do máximo de emissão com a variação da energia de excitação, verificamos que prevê apenas variações lineares de E_p com E_x , cujo declive é invariavelmente igual à unidade. Este modelo mostra-se, portanto, inadequado.

5.3.2. Modelo proposto por *F. Boulitrop e D.J. Dunstan* [265]

O modelo que a seguir se apresenta, traduz quantitativamente a dependência do espectro de emissão com a energia de excitação.

Consideremos que a densidade de estados nas bandas de valência e de condução, respectivamente, $g_v(E)$ e $g_c(E)$, é igual e pode ser descrita por uma função parabólica. Por uma questão de simplificação dos cálculos envolvidos e, uma vez que o modelo não perde generalidade, vamos considerar que existem estados localizados apenas na cauda da BC, tal como se esquematiza na figura 5.8. A energia E_0 é o valor mínimo da banda de condução, correspondendo ao limite de separação entre estados estendidos e localizados. Considerando que o zero em energia se encontra no topo da BV, $g_v(E)$, e $g_c(E)$ podem ser respectivamente escritas da seguinte forma:

$$g_c(E) = C_5 \sqrt{E - E_0} \quad (5.15)$$

e

$$g_v(E) = C_6 \sqrt{-E} \quad (5.16)$$

onde por hipótese, $C_5 \approx C_6$.

A densidade de estados localizados na cauda da banda de condução é descrita por:

$$g_l(E) = C_7 \exp[\beta_l (E - E_0)] \quad (5.17)$$

Segundo *Boulitrop* [265], o parâmetro β_L está relacionado com o declive, β_α , do gráfico de variação do coeficiente de absorção em função da energia, onde $\beta_L \approx \frac{1}{2} \beta_\alpha$. A particularidade deste modelo reside em considerar que a termalização ocorre para o estado acessível de menor energia, de entre $(N + 1)$ estados aleatoriamente escolhidos, a partir do qual ocorre a emissão.

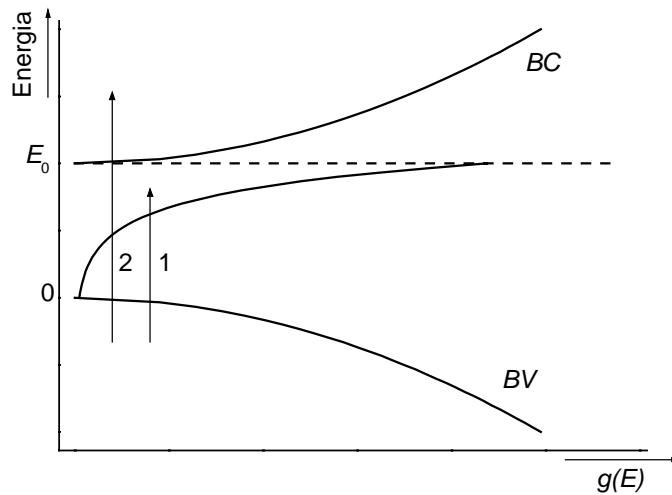


Figura 5.8 – Densidade de estados na banda de valência, na banda de condução e na cauda da BC. As setas a cheio, (1) e (2), representam respectivamente o transporte de um electrão da BV para um estado localizado e para a BC.

A probabilidade, $P(E)$, de escolher aleatoriamente $N + 1$ estados distribuídos em energia de acordo com $g_L(E)$ e do estado de menor energia (de entre os escolhidos) ter energia E , é dada pelo produto da probabilidade de se escolher um estado com energia E , isto é, $g_L(E)$, pela probabilidade dos restantes N estados escolhidos terem energia superior a E . Esta última quantidade é proporcional a

$$\left[\int_E^{E_0} g_L(E) dE \right]^N \propto \left[\int_E^{E_0} \exp(\beta_L (E - E_0)) dE \right]^N \propto [1 - \exp(-\beta_L (E - E_0))]^N \quad (5.18)$$

Portanto, o espectro de emissão é determinado pela distribuição em energia dos estados de energia mínima, segundo:

$$P(E) \propto \exp[-\beta_L (E_0 - E)] [1 - \exp(-\beta_L (E_0 - E))]^N \quad (5.19)$$

A expressão anterior corresponde a uma função assimétrica, aproximadamente Gaussiana, que representa de forma adequada os espectros experimentais obtidos, nomeadamente, para o caso do α -Si:H [165]. O deslocamento para o vermelho observado experimentalmente para a intensidade de emissão com a diminuição da energia de excitação, vai ser introduzida ponderando a expressão (5.19) por uma função que descreve a dependência do coeficiente de absorção com a energia, $\alpha(E_x)$. A função $\alpha(E_x)$ é definida por dois termos correspondentes à excitação de electrões desde a BV para a cauda de estados localizados, $\alpha_1(E_x)$, ou para a BC, $\alpha_2(E_x)$, (ver figura 5.8). A função $\alpha(E_x)$ pode ser aproximada pela convolução das respectivas densidades de estados, considerando tais situações:

$$\begin{aligned}\alpha(E_x) &\cong \alpha_1(E_x) + \alpha_2(E_x) \\ &\cong \int_0^{E_0} g_v(E - E_x) g_L(E) dE + \int_{E_0}^{E_x} g_v(E - E_x) g_C(E) dE \\ &\cong C_5 \int_0^{E_0} \sqrt{E_x - E} \exp[\beta(E - E_0)] dE + C_2^2 \int_{E_0}^{E_x} \sqrt{E_x - E} \sqrt{E - E_0} dE\end{aligned}\quad (5.20)$$

O segundo termo que contribui para $\alpha(E_x)$ pode ser calculado, fazendo a substituição $x = E - E_0$:

$$\alpha_2(E_x) \cong C_2^2 \int_0^{E_x - E_0} \sqrt{E_x - E_0 - x} \sqrt{x} dx \quad (5.21)$$

Fazendo uma segunda mudança de variável, tal que $y = \frac{x}{E_x - E_0}$, vem:

$$\begin{aligned}\alpha_2(E_x) &\propto \int_0^1 \sqrt{(E_x - E_0)(1 - y)} \sqrt{y} \sqrt{E_x - E_0} (E_x - E_0) dy \\ &\propto (E_x - E_0)^2\end{aligned}\quad (5.22)$$

Considera-se que diferentes regiões do material são caracterizadas por diferentes valores de energia E_0 (diferentes hiatos) que correspondem a mínimos de energia locais para os electrões. São os estados correspondentes a estes mínimos que são responsáveis pela emissão. Para cada uma dessas regiões, o valor E do seu mínimo de energia dos estados comporta-se, portanto, como um hiato óptico local admitindo-se que a probabilidade de excitar essas regiões é dada por $\frac{(E_x - E)^2}{E_x}$, o que tem a forma usual do coeficiente de absorção entre a banda de valência e a banda de condução, $\alpha_2(E)$, onde E toma o lugar da energia do hiato óptico local.

A intensidade do espectro de emissão, $I(E, E_x)$, pode, então, ser escrita em função da energia de excitação,

$$I(E, E_x) \propto P(E) \frac{(E_x - E)^2}{E_x} \quad (5.23)$$

Para E_x superior a E_0 , o espectro de emissão não varia com a excitação utilizada, enquanto que para $E_x < E_0$, observamos um deslocamento para o vermelho de E_{max} com a diminuição da energia de excitação. A expressão (5.23) traduz correctamente os dados experimentais observados para o α -Si:H, prevendo um declive $m \approx 0,5$, para a região linear [265]. Nas figuras 5.9 A e B comparam-se os resultados experimentais (figura 5.9 A) com os resultados previstos e ajustados (figura 5.9 B) por *F. Boulitrop* e *D.J. Dunstan* [265], indicando-se, também, os valores dos parâmetros utilizados.

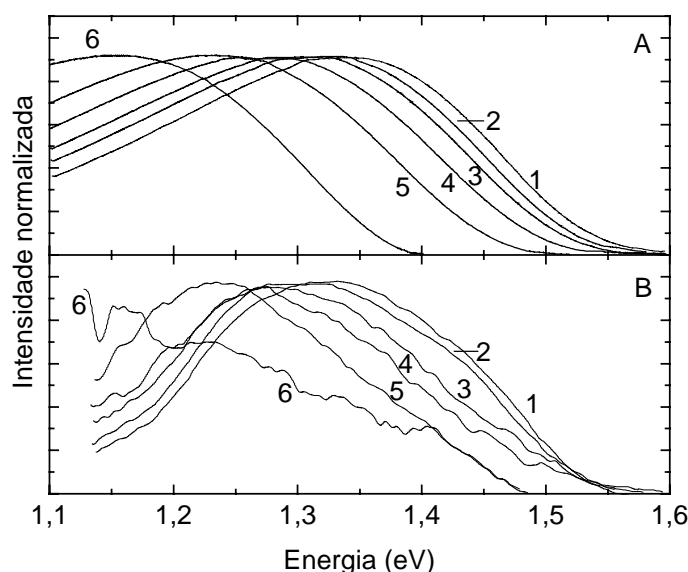


Figura 5.9 – (A) Espectros teóricos calculados a partir da expressão (5.23) e (B) espectros experimentais, relativos a *a*-Si:H. (1), (2), (3), (4), (5) e (6) correspondem respectivamente às energias de excitação de 2,07; 1,91; 1,82; 1,72; 1,63 e 1,51 eV. As curvas teóricas foram calculadas para $N = 50$, $\beta_L = 9,09 \text{ meV}^{-1}$ e $E_0 = 1,92 \text{ eV}$ [265].

5.3.2.1. Aplicação do modelo proposto por *F. Boulitrop* e *D.J. Dunstan* [265] aos espectros de emissão dos di-ureiasils

A expressão (5.23) foi utilizada para ajustar a componente de emissão azul-violeta dos espectros dos di-ureiasils a fim de determinar os parâmetros β_L e E_0 característicos destes híbridos orgânicos-inorgânicos. Na tabela seguinte, estão sumariados os valores desses parâmetros obtidos para os di-ureiasils U(600) e U(2000), para comprimentos de onda de excitação entre 330 e 400 nm (3,76-2,95 eV). O desvio entre a energia do pico de emissão observada experimentalmente e a energia ajustada, ΔE , ou seja, o erro no ajuste do pico medido experimentalmente, E_p , foi, também, determinado.

O modelo aplicado reproduz com exactidão o desvio para o vermelho da energia do pico de emissão com a diminuição da energia de excitação. O parâmetro N presente na expressão (5.23) varia entre 100 e 500 para todos os espectros ajustados.

Tabela 5.1 – Valores dos parâmetros determinados a partir do ajuste da expressão (5.23) e medidos experimentalmente dos espectros de emissão dos domínios siliciosos dos di-ureiasils U(2000) e U(600).

	Parâmetros				
	E_x (eV)	β_L (eV ⁻¹)	E_0 (eV)	E_p (eV)	ΔE (eV)
U(2000)	3,76	7,23 ±0,32	3,82 ±0,14	3,02	0,03
	3,54	7,37 ±0,31	3,80 ±0,17	2,99	0,04
	3,40	7,69 ±0,33	3,86 ±0,23	2,93	0,06
	3,31	7,71 ±0,34	3,90 ±0,29	2,87	0,03
	2,95	7,08 ±0,32	4,03 ±0,15	2,75	-0,09
U(600)	3,76	7,80 ±0,58	3,89 ±0,18	3,10	0,06
	3,54	8,00 ±0,54	3,92 ±0,21	2,99	0,06
	3,40	7,80 ±0,42	3,92 ±0,24	2,93	0,06
	3,31	7,80 ±0,37	3,87 ±0,38	2,88	0,03
	2,95	8,3 ±0,76	3,91 ±0,17	2,79	-0,12

5.3.3. Modelo da relaxação térmica entre estados localizados

Apesar do modelo descrito na secção anterior descrever de modo quantitativo e qualitativo o desvio para o vermelho da energia de emissão com a diminuição da energia de excitação, os mecanismos físicos subjacentes carecem de clarificação.

Para o caso específico do *a*-Si:H, os autores sugerem que aos parâmetros β_L e N pode ser derivados de quantidades físicas, tendo por base o modelo de *Mott-Anderson* ou o modelo da *flutuação do hiato de energia* [265]. De acordo com o primeiro modelo, o parâmetro β_L pode ser relacionado com o declive do espectro de absorção β_α , correspondendo a, aproximadamente, metade deste valor. O parâmetro N seria derivado tendo por base a densidade de estados total que é um valor difícil de estimar na maioria das situações, valendo para o caso do *a*-Si:H, aproximadamente, 42 [265].

Analisemos, em seguida, o significado físico dos parâmetros β_L e N , no contexto do modelo da *flutuação do hiato de energia*. Este modelo considera que os estados localizados nas extremidades das bandas se devem a flutuações energéticas de longo alcance no potencial atômico. Os valores dos hiatos ópticos, definidos localmente, estão exponencialmente distribuídos, de acordo com $\exp(-\beta_L E)$, pelo que os mínimos com energias são determinados pela expressão (5.17). β_L relaciona-se com a largura a meia altura do espectro de emissão tal que $\beta \approx 2/(fwhm)$ e o parâmetro N tem um valor estimado de 12. Porém, a aplicação do modelo aos dados experimentais do *a-Si:H* mostrou desvios para os valores destes parâmetros estimados com base no modelo de *Mott-Anderson* ou o modelo da *flutuação do hiato de energia* [265]. Mais ainda, nada é referido quanto à dinâmica temporal e ao tipo da recombinação subjacente ao espectro de emissão.

Com a finalidade de clarificar e detalhar os mecanismos físicos e, ainda, aplicar o modelo anterior aos restantes semicondutores que apresentam o mesmo comportamento do espectro de emissão com a variação da energia de excitação foram acrescentadas algumas considerações ao modelo proposto por *F. Boullitrop* e *D.J. Dunstan* [265].

Após a excitação dos portadores para estados estendidos na BC, estes relaxam rapidamente (termalizam) para o mínimo da banda, onde a localização dos estados se inicia. Devido à diminuição da densidade de estados e ao aumento da localização dos estados a termalização entre estados localizados vai ocorrer numa escala de tempo maior. Durante este segundo momento de termalização, vamos considerar que os electrões podem movimentar-se entre estados localizados de acordo com o modelo da captura múltipla estendida, ou seja, podem movimentar-se no sentido das maiores e menores energias [274,275,285,286]. A par destas transições entre estados localizados podem ocorrer, também, transições radiativas para um dado centro de recombinação situado dentro do hiato E_g , a uma energia ΔC acima do topo da BV. Este modelo está esquematizado na figura 5.10.

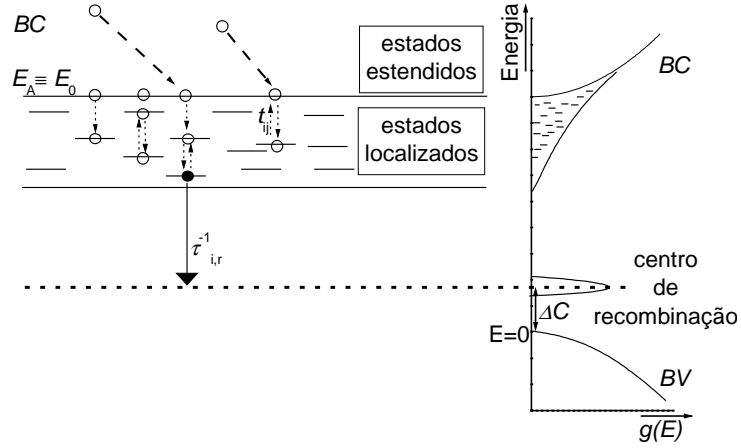


Figura 5.10 – Esquema do modelo da relaxação térmica entre estados localizados. As setas a tracejado representam uma relaxação rápida para E_c e as setas a pontilhado traduzem transições dos portadores entre estados localizados na BC, caracterizadas por uma taxa t_{ij} , e a seta a cheio traduz uma transição radiativa, descrita por um tempo de vida recíproco definido como $\tau_{i,r}^{-1}$ [286].

Na descrição deste modelo, vamos considerar dois estados com energias E_i e E_j , cuja função de onda está respectivamente centrada em \vec{r}_i e \vec{r}_j [286]. A taxa de transição entre estados t_{ij} é, genericamente, dada por [286]

$$t_{ij}(|\vec{r}_{ij}|) = f(E_i, E_j, T) P_{ij}(|\vec{r}_{ij}|) \quad (5.24)$$

com $|\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ e $f(E_i, E_j, T)$ é um factor de activação térmica. Consideremos, neste caso,

$$f(E_i, E_j, T) = \begin{cases} \exp(-(E_j - E_i)/KT) & \Leftarrow E_i < E_j \\ 1 & \Leftarrow E_i \geq E_j \end{cases} \quad (5.25)$$

A quantidade $P_{ij}(|\vec{r}_{ij}|)$ correspondente à probabilidade de transição entre os dois estados i e j , cuja função de onda se encontra centrada, respectivamente, em \vec{r}_i e \vec{r}_j toma a seguinte forma [286]:

$$P_{ij} = w_0 \int \left| \psi_i(\vec{r} - \vec{r}_i) \right|^2 \left| \psi_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \right|^2 d^3r \quad (5.26)$$

com $w_0 = 10^{12}$ Hz [265]. A probabilidade P_{ij} depende da sobreposição entre as funções de onda dos estados, ψ_i e ψ_j , e, portanto, depende da distância entre os estados, r_{ij} , e do comprimento de localização recíproco característico, λ_i e λ_j . Vamos efectuar uma média sobre a posição do estado j , admitindo uma distribuição uniforme de estados pela amostra. A taxa de transição média, \bar{t}_{ij} , [286], para um electrão que se encontra em \vec{r}_i , com uma energia no intervalo i $[E_i - \Delta E/2, E_i + \Delta E/2]$, e transita para um outro estado, cuja energia pertence ao intervalo j , $[E_j - \Delta E/2, E_j + \Delta E/2]$, é dada por:

$$\bar{t}_{ij} = C f(E_i, E_j, T) h(\lambda_i, \lambda_j) g_L(E_j) \Delta E \quad (5.27)$$

onde $g_L(E_j) \Delta E_j$ é a concentração de estados no intervalo de energia j e a função $h(\lambda_i, \lambda_j)$ [286] é dada pela seguinte expressão:

$$h(\lambda_i, \lambda_j) = \frac{\lambda_i^4 + 7\lambda_i^3\lambda_j + 17\lambda_i^2\lambda_j^2 + 7\lambda_i\lambda_j^3 + \lambda_j^4}{(\lambda_i + \lambda_j)^7} \quad (5.28)$$

Em seguida, consideremos n_i como sendo o número de portadores com energia pertencente ao intervalo $[E_i - \Delta E/2, E_i + \Delta E/2]$. O número de portadores, cuja energia corresponde ao limite inferior da banda de condução é representado por n_0 . Estas quantidades, n_i e n_0 , obedecem a uma equação de taxas:

$$\frac{dn_i}{dt} = -n_i \sum_{j \neq i} \bar{t}_{ij} + \sum_{j \neq i} n_j \bar{t}_{ji} - \frac{n_i}{\tau_i} \quad (5.29)$$

O primeiro termo do segundo membro traduz a taxa de perda dos portadores no nível i , devido a transições para outros níveis; o segundo termo representa o ganho no número de portadores no nível i , por transições de portadores vindos de outros estados. Finalmente, o terceiro termo caracteriza o decaimento radiativo e não radiativo. Na equação (5.29), $\tau_i^{-1} = \tau_{i,r}^{-1} + \tau_{i,nr}^{-1}$ representa a soma das taxas de recombinação radiativa e não radiativa. A intensidade de radiação emitida com energia E_i , no instante t , é $I(E_i, t) = \frac{n_i(t)}{\tau_{i,r}}$.

Neste trabalho, pretende-se saber qual a intensidade total de emissão (integrada no tempo) com energia E_i , isto é, $I(E_i) = \int_0^{\infty} I(E_i, t) dt$. Esta é a energia integrada no tempo, após a excitação do sistema a $t = 0$ s.

A equação de taxas para $n_i(t)$, equação (5.29), pode ser transformada num sistema de equações lineares por aplicação da transformada de *Laplace*, $\tilde{n}(s) = \int_0^{\infty} \exp(-st) n_i(t) dt$, isto é:

$$s\tilde{n}_i(s) - n_i(0) = -\tilde{n}_i(s) \sum_{j \neq i} \bar{t}_{ij} + \sum_{j \neq i} \tilde{n}_j(s) \bar{t}_{ji} - \frac{\tilde{n}_i(s)}{\tau_i} \quad (5.30)$$

Este sistema de equações tem a forma $\bar{\bar{A}} \bar{\tilde{n}}(s) = \bar{n}(0)$, onde a matriz $\bar{\bar{A}}$ tem os seguintes elementos:

$$\begin{cases} \bar{\bar{A}}_{ii} = \sum_{j \neq i} \bar{t}_{ij} + \tau_i^{-1} + s \\ \bar{\bar{A}}_{ij} = -\bar{t}_{ji}, & j \neq i \end{cases} \quad (5.31)$$

$\bar{\tilde{n}}(s)$ representa o vector de componentes $\tilde{n}_i(s)$ e $\bar{n}(0)$ é o vector, cujas componentes correspondem à distribuição dos portadores pelos estados no instante inicial, $n_i(0)$.

A distribuição inicial dos portadores, $\bar{n}(0)$, depende da energia de excitação utilizada e é determinada pela convolução das densidades de estados de acordo com:

$$n_0(0) = \begin{cases} \sum_{E_0 < E < E_x} g_c(E) g_v(E - E_x) & \Leftarrow E_x > E_0 \\ 0 & \Leftarrow E_x < E_0 \end{cases} \quad (5.32)$$

e

$$n_i(0) = \begin{cases} \sum_{E_i < E < E_x} g_L(E_i) g_v(E - E_x) & \Leftarrow E_x > E_i \\ 0 & \Leftarrow E_x < E_i \end{cases} \quad (5.33)$$

A intensidade integrada no tempo está directamente relacionada com a solução do sistema de equações para $s = 0$, isto é,

$$I(E_{\text{emissão}}) = I(E_i - \Delta C) = \int_0^{\infty} \frac{n_i(t)}{\tau_r} dt = \frac{\tilde{n}_i(0)}{\tau_r} \quad (5.34)$$

Se estivéssemos interessados na dependência temporal da emissão, teríamos de resolver o sistema anterior para diferentes valores de s e, posteriormente, efectuar uma inversão da transformada de *Laplace*.

Em lugar de se estudar a resposta do sistema a uma condição inicial a $t = 0$ s, podemos considerar a resposta do sistema (emissão) em regime estacionário quando se encontra submetido a uma excitação contínua, também, estacionária. A equação de taxas, neste caso, escreve-se como:

$$\frac{dn_i}{dt} = -n_i \sum_{j \neq i} \bar{t}_{ij} + \sum_{j \neq i} n_j \bar{t}_{ji} - \frac{n_i}{\tau_i} + C_i \quad (5.35)$$

onde C_i representa a taxa de criação de portadores no estado i , originada pela excitação contínua. Aqui, considera-se que C_i é independente de $n_i(t)$. Em regime estacionário $\frac{dn_i}{dt} = 0$. Note-se que, nesta aproximação, o "movimento" em energia de uma partícula é totalmente independente do "movimento" das restantes. Neste regime, a equação de taxas reduz-se a $\overline{An} = \overline{C}$, uma vez que $C_i \propto n_i(0)$ e $I_{(\text{estado estacionário})}(E_i) = \frac{n_i}{\tau_{i,r}}$ não existe, nesta aproximação, qualquer diferença relativamente à resposta integrada a uma excitação a $t = 0$ s (caso anterior). Neste modelo, a dependência da emissão na energia de excitação, deriva directamente da dependência na energia de excitação da distribuição inicial dos portadores pelos estados localizados na banda de condução.

Para estudarmos este modelo, vamos considerar as seguintes aproximações:

- i. o comprimento de onda de localização recíproco de cada estado próximo dos limites da BC, $\lambda(E)$, depende da energia de acordo com [286]:

$$\lambda(E) = \lambda_0(1 - bE) \quad (5.36)$$

onde λ_0 e b são constantes.

- ii. os tempos de recombinação radiativa e não radiativa, respectivamente τ_r e τ_{nr} , são independentes da energia do estado. Vamos considerar um tempo de vida médio efectivo, τ_0 , tal que $\tau_0^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}$.
- iii. a relaxação dos portadores nos estados localizados só acontece no sentido das menores energia, ou seja, a expressão (5.25) é rescrita da seguinte forma:

$$f(E_i, E_j, T) = \begin{cases} 0 & \Leftarrow E_i < E_j \\ 1 & \Leftarrow E_i \geq E_j \end{cases} \quad (5.37)$$

- iv. independentemente do estado inicial, o electrão vai recombinar com uma lacuna que se encontra num estado de energia situado dentro do hiato E_0 e com uma energia ΔC acima do topo da BV. Este conjunto de estados foi denominado de centro de recombinação e é definido pelos estados com energia compreendida no intervalo $\Delta C \pm \Delta C_w/2$.

A figura 5.11 esquematiza o modelo da relaxação térmica entre estados localizados, atendendo às aproximações anteriores.

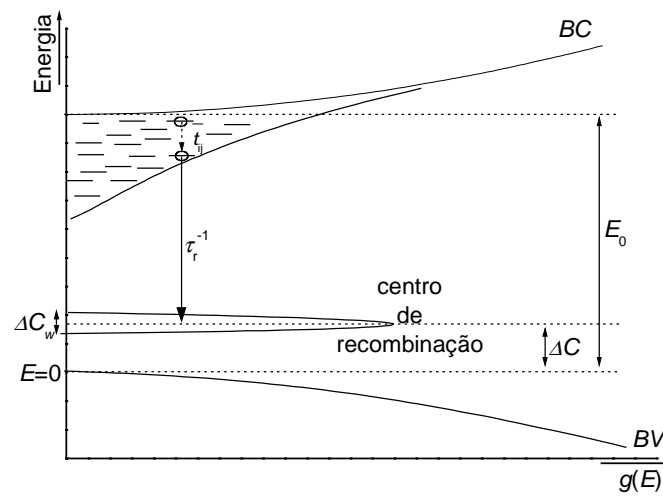


Figura 5.11 – Esquema do modelo da relaxação térmica entre estados localizados. Os electrões em estados localizados relaxam unicamente para estados de menor energia e recombinam com uma lacuna, cuja energia pertence ao intervalo energético definido pelo centro de recombinação.

5.3.3.1. Aplicação do modelo da relaxação térmica entre estados localizados ao α -Si:H

O modelo da relaxação térmica entre estados localizados foi testado para o caso típico do α -Si:H, pois para este semiconductor amorfo estão reportados os valores dos parâmetros C_5 e C_7 (ver respectivamente as expressões (5.15) e (5.17)) [222], w_0 , λ_0 , β_L , τ_0 e E_0 [265] e b [286], como se descreve a seguir.

A energia E_0 é um parâmetro intrínseco ao material e pode ser experimentalmente determinado através de medidas ópticas de absorção ou de excitação de luminescência, valendo entre 1,84 eV [222] e 1,92 eV [265], consoante as condições de preparação das

diferentes amostras de α -Si:H reportadas. w_0 e λ_0 podem ser representados por um único parâmetro, na medida em que de acordo com a expressão (5.27), aparecem combinados $(w_0\lambda_0)^{-3}$. Os valores típicos para w_0 (tempo de salto entre estados localizados) é de $\approx 10^{12}$ s e $\lambda_0 \approx 10\text{-}12$ Å [265,288].

As constantes C_5 , C_7 foram estimadas por *W.C. Cheng* e colaboradores atendendo a dados experimentais relativos à variação do coeficiente de absorção com a energia [232]. Estes autores observaram que o coeficiente de absorção α é caracterizado por dois regimes distintos: para energia inferiores a E_0 (1,80 eV) regista-se um aumento exponencial, enquanto que para energias superiores a E_0 , α apresenta uma dependência em \sqrt{E} .

Os autores da Ref. 232 reportaram, respectivamente, os seguintes valores para os parâmetros β'_L , E_0 , A_1 e A_2 : 0,08 eV, 1,84 eV, 6×10^7 eV⁻¹cm⁻³ e 6×10^{21} eV^{3/2}cm⁻³. A constante A_2 é equivalente à constante C_7 da equação (5.17) e a constante A_1 relaciona-se com C_5 (expressão (5.15)) através de: $C_5 = A_1 \exp(E_g / \beta'_L) \approx 6 \times 10^{21}$ eV⁻¹cm⁻³. Note-se que $\beta'_L = 1/\beta_L$.

Relativamente ao parâmetro β_L , existem várias propostas na bibliografia. Para além da proposta anterior que lhe atribui um valor de 0,080 eV, *Maschke* e colaboradores sugerem valores um pouco inferiores, 0,031 [285] e 0,019 eV [286], enquanto que *Boulitrop* e colaboradores propõem valores superiores entre 0,110 e 0,130 eV [265].

O parâmetro b , que define a dependência na energia do comprimento de onda de localização em torno do hiato de mobilidade, expressão (5.36) no contexto do modelo da captura múltipla aplicado ao α -Si:H vale $3,4 \times 10^4$ eV⁻¹ [286].

De acordo com a Ref. 286, o tempo médio τ_0 é de $\approx 10^{-5}$ s. ΔC é um parâmetro característico do modelo da relaxação térmica entre estados localizados e, por isso, é um parâmetro livre no processo de ajuste, que de acordo com a sua definição deverá tomar valores inferiores a E_0 .

Na tabela 5.2 estão resumidos os valores dos parâmetros C_5 e C_7 [222], w_0 , λ_0^{-1} , β_L , τ_0 e E_0 [265] e b [286], reportados para o caso típico do α -Si:H. Os valores constantes da tabela 5.2 foram utilizados como parâmetros de entrada e procedemos ao ajuste dos dados experimentais fornecidos pela Ref. 265 (figura 5.9 A). O processo de ajuste envolveu apenas a energia correspondente ao máximo de intensidade E_p e a largura a meia altura dos espectros de emissão, para energias de excitação entre 2,07 e 1,51 eV. Na tabela 5.3

apresentam-se os valores de τ_0 e de ΔC , bem como o desvio entre o valor de E_p e de (fwhm) ajustado e o experimental, respectivamente ΔE e $\Delta(\text{fwhm})$.

Tabela 5.2 – Valores reportados para os parâmetros utilizados no modelo da relação térmica entre estados localizados.

Parâmetros						
C_5 ($\text{eV}^{-1} \text{ cm}^3$)	C_7 ($\text{eV}^{-3/2} \text{ cm}^{-3}$)	w_0 (Hz)	λ_0^{-1} (cm)	β'_L (eV)	b (eV^{-1})	E_0 (eV)
10^{21} [222,265]	6×10^{21} [222,265]	10^{12} [265]	10^{-7} [265]	7,69 – 9,09 [265] 0,031 [285] 0,019 eV [286] 0,080 [222]	$3,4 \times 10^4$ [286]	1,84 [222,232,233] 1,92 [265]

Tabela 5.3 – Valores para o tempo de vida médio efectivo τ_0 e da posição relativa ΔC do centro de recombinação, resultantes do ajuste aos dados experimentais da Ref. 265. São, também, indicados os desvios ΔE e $\Delta(\text{fwhm})$ relativos respectivamente à diferença entre o valor de E_p e (fwhm) ajustado e o experimental.

	E_x (eV)					
	2,07	1,91	1,82	1,72	1,63	1,51
τ_0 (s)	$8,98 \times 10^{-6}$	$8,27 \times 10^{-6}$	$9,56 \times 10^{-6}$	$1,06 \times 10^{-5}$	$9,58 \times 10^{-6}$	$1,04 \times 10^{-5}$
ΔC (eV)	0,43	0,39	0,39	0,39	0,33	0,29
ΔE (eV)	$-2,5 \times 10^{-10}$	$7,2 \times 10^{-10}$	$-1,2 \times 10^{-2}$	$-3,4 \times 10^{-9}$	$9,51 \times 10^{-9}$	$-4,8 \times 10^{-9}$
$\Delta(\text{fwhm})$ (eV)	$-1,0 \times 10^{-2}$	$-4,0 \times 10^{-2}$	$-7,0 \times 10^{-2}$	$-1,6 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^{-1}$	$-1,9 \times 10^{-1}$

O valor de χ^2 relativo ao ajuste a E_p e a (fwhm), com os parâmetros constantes das tabelas 5.2 e 5.3 é de, respectivamente, $4,7 \times 10^{-4}$ e de $5,2 \times 10^{-1}$. Estes valores demonstram claramente que existe acordo quantitativo entre os resultados do modelo e os resultados experimentais relativamente à energia de emissão, o mesmo não se verificando para o parâmetro (fwhm), para energias de excitação inferiores a 1,72 eV. Neste caso, o valor previsto para a largura a meia altura dos espectros de emissão é inferior ao medido experimentalmente em cerca de 0,20 eV.

A amostra de α -Si:H, descrita pelo modelo da relaxação térmica entre estados localizados, é caracterizada por um centro de recombinação situado 0,36 eV acima do topo da BV com uma largura de 0,14 eV.

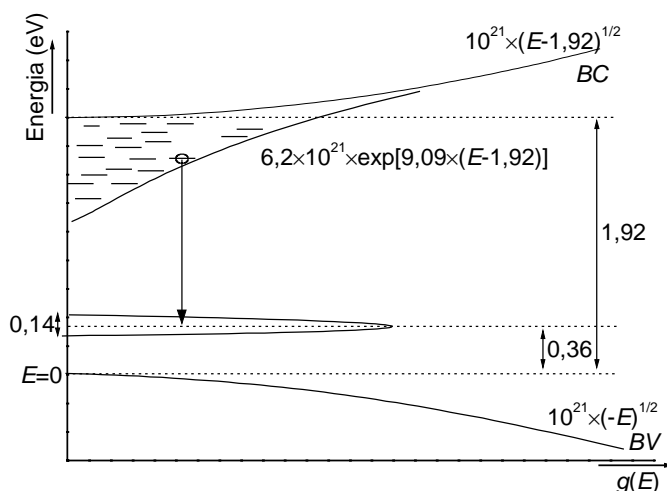


Figura 5.12 – Esquema do modelo da relaxação térmica entre estados localizados para a amostra de α -Si:H da Ref. 265.

Ainda para o caso típico do α -Si:H, verificámos qual a influência do parâmetro b e de λ_0 , ou seja, qual a influência da dependência em energia do comprimento de localização recíproco junto dos limites de BC e do grau de localização dos estados localizados.

Diminuindo b até 10^2 eV^{-1} , não se registam alterações significativas no valor do tempo de vida médio. Porém, se $10 < b \leq 0$, observa-se um decréscimo de τ_0 para 10^{-11} s , o que se afasta em seis ordens de grandeza do valor típico [286]. Se diminuirmos a localização do portador, aumentamos a probabilidade de transição, pelo que τ_0 diminui.

5.3.3.2. Aplicação do modelo da relaxação térmica entre estados localizados a outros semicondutores amorfos

Em seguida, o modelo da relaxação térmica entre estados localizados foi aplicado aos materiais já referidos na Secção 5.1, bem como, à componente violeta associada a recombinações electrão-lacuna nos domínios siliciosos dos di-ureiasils de maior e menor comprimento de cadeia polimérica, respectivamente, U(2000) e U(600). Note-se que para estes materiais o valor da energia E_0 não foi determinada experimentalmente pelo que este

vai ser um parâmetro a determinar pelo processo de ajuste. O valor de β_L inicial foi considerado como sendo igual ao valor médio de β_L apresentado na tabela 5.1. Relativamente aos restantes parâmetros vamos considerar como entrada os valores típicos da tabela 5.2. Para todas as amostras considerámos, à semelhança dos casos anteriores, o valor de C_5 e C_7 , w_0 , λ_0 , b idêntico ao referido anteriormente. Este pressuposto tem por base os resultados de várias iterações, onde todos estes parâmetros foram parâmetros livres e cujos valores iniciais foram variados em algumas ordens de grandeza. Os resultados mostraram que um melhor ajuste é conseguido para valores próximos dos valores típicos apresentados na tabela 5.2. Esta verificação mostra-nos que o modelo é pouco sensível ao valor individual destas constantes. Se fosse considerada a dependência temporal ou introduzido o factor temperatura a distinção entre as várias constantes do modelo seria superior. No caso em consideração, a energia da emissão é dependente apenas da distribuição inicial dos portadores que depende apenas de E_x e das densidades de estados.

Assim, nas tabelas seguintes apresenta-se o valor médio dos restantes parâmetros bem como o valor absoluto do maior desvio registado entre a posição energética E_p e a (fwhm) obtido para a gama comprimento de onda de excitação, respectivamente, ΔE_{\max} e $\Delta(\text{fwhm})_{\max}$.

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 5.4 e 5.5, demonstramos que a dependência da energia de emissão com a energia de excitação para um conjunto, como o $a\text{-C:H}$, As_2Se_3 , $p\text{-Si}$, siloxeno, e os di-ureiasis pode ser entendida através do modelo da relaxação térmica entre estados localizados. Este modelo descreve quantitativamente o declive E_p / E_x observado experimentalmente. Independentemente do valor de m observamos, mais uma vez, que este modelo é pouco sensível ao comprimento de localização recíproco λ_0 e de b , tendo-se encontrado, respectivamente, valores de 10^{-6} cm e 10^2 eV $^{-1}$. De igual modo, o tempo médio τ_0 é semelhante para todos os casos analisados, variando entre 10^{-5} - 10^{-6} s.

Tabela 5.4– Valores de τ_0 , β_L , E_0 , e ΔC , ΔC_w resultantes do ajuste aos dados experimentais das amostras apresentadas na figura 5.1. Os desvios ΔE_{\max} e $\Delta(\text{fwhm})_{\max}$ são, também, apresentados juntamente com o declive m do gráfico E_p vs E_x .

	m	Parâmetros						
		τ_0	β_L	E_0	$\Delta C \pm \Delta C_w$	E_x	ΔE_{\max}	$\Delta(\text{fwhm})_{\max}$
		(s)	(eV^{-1})	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
$a\text{-C:H}$ (tolueno) [269]	0,50	$1,0 \times 10^{-6}$	9,09	3,70	$0,28 \pm 0,06$	$2,95 - 4,43$	3×10^{-8}	$4,0 \times 10^{-1}$
$a\text{-C:H}$ (benzeno) [269]	0,30	$1,0 \times 10^{-6}$	8,90	3,23	$0,10 \pm 0,01$	$2,97 - 4,40$	4×10^{-9}	-
As_2Se_3 [233]	0,50	$1,1 \times 10^{-5}$	9,09	3,55	$0,27 \pm 0,09$	$2,35 - 2,71$	2×10^{-9}	$5,0 \times 10^{-2}$
siloxeno [268]	0,41	$1,1 \times 10^{-5}$	9,02	3,07	$0,08 \pm 0,03$	$2,75 - 2,27$	6×10^{-4}	-
$p\text{-Si}$ [231]	0,09	$9,8 \times 10^{-6}$	4,89	2,83	$0,14 \pm 0,09$	$4,13 - 2,25$	8×10^{-3}	-

Tabela 5.5 – Valores de τ_0 , β_L , E_0 , e ΔC , ΔC_w resultantes do ajuste aos dados experimentais dos di-ureiasils U(2000) e U(600). Os desvios ΔE_{\max} e $\Delta(\text{fwhm})_{\max}$ são também apresentados juntamente com o declive m do gráfico E_p vs E_x .

	m	Parâmetros						
		τ_0	β_L	E_0	$\Delta C \pm \Delta C_w$	E_x	ΔE_{\max} (eV)	$\Delta(\text{fwhm})_{\max}$
		(s)	(eV^{-1})	(eV)	(eV)	(eV)		(eV)
U(600)	0,5	10^{-6}	8,10	3,72	$0,25 \pm 0,02$	$3,10 - 3,87$	9×10^{-5}	0,16
U(2000)	0,5	10^{-6}	7,72	3,60	$0,19 \pm 0,07$	$3,10 - 3,87$	7×10^{-8}	0,10

Analisando as tabelas 5.4 e 5.5 verifica-se que o parâmetro β_L diminui com a diminuição do declive m , tal como se evidencia na figura 5.13.

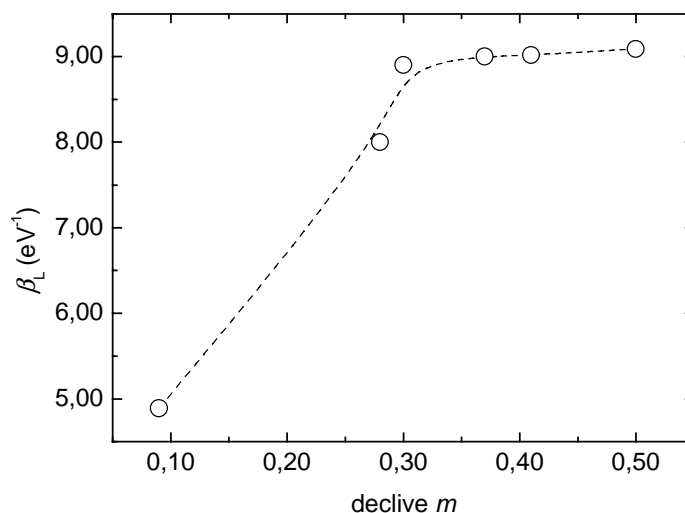


Figura 5.13 – Variação do parâmetro β_L com o declive m relativo aos materiais, apresentados nas tabelas 5.4 e 5.5. A linha tracejada é um guia visual.

A diminuição de β_L significa que a densidade de estados localizados aumenta, ou seja, há uma maior penetração da cauda de densidade de estados dentro do hiato, o que possibilita um maior número de transições entre estados localizados, perdendo energia e apresentando um menor declive m .

A tabela 5.5 permite-nos observar que o di-ureiasil U(600) tem uma energia E_0 superior ao híbrido U(2000), o que está de acordo com a informação fornecida pelos dados de PLE (Secção 4.3.1), que mostra um deslocamento para o azul do espectro de PLE com a diminuição do comprimento da cadeia polimérica. O facto de β_L ser inferior no caso do U(2000) indica-nos que existe um maior número de estados localizados. Estes estados estão relacionados com o grau de desordem dos domínios siliciosos, que segundo resultados de RMN (Secção 3.2) é maior no caso deste híbrido U(2000). De facto, o di-ureiasil U(600) apenas se identificaram ambientes para o silício do tipo T_2 e T_3 , para o U(2000) observaram-se, também, ambientes tipo T_1 . O bom acordo entre os dados experimentais e os resultados do modelo é evidenciado nas figuras 5.14 e 5.15, onde se mostra, respectivamente, o valor da energia correspondente ao máximo de emissão em função da energia de excitação e o espectro de emissão experimental e o respectivo espectro gerado pelo modelo da relaxação térmica entre estados localizados.

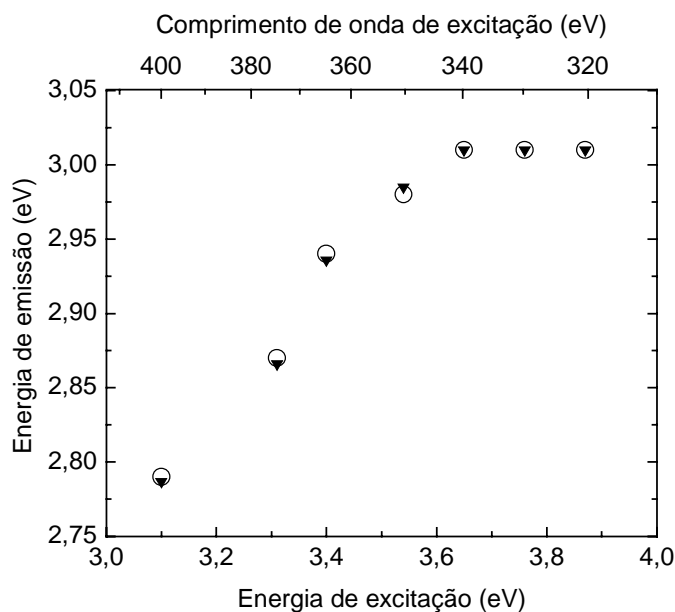


Figura 5.14 – Comparação entre a energia do máximo de intensidade da componente azul-violeta do di-ureiasil U(2000) dos espectros experimentais (○), medidos a 300 K, e dos espectros gerados pelo modelo da relaxação térmica entre estados localizados (▼), para diferentes comprimentos de onda de excitação entre 330 e 400 nm.

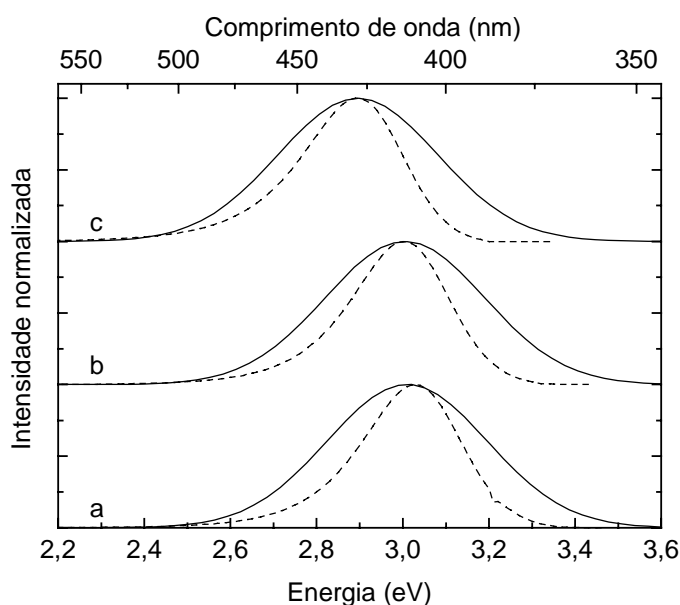


Figura 5.15 – Comparação entre a componente azul-violeta do di-ureiasil dos espectros experimentais (—), medidos a 300 K, e os espectros gerados pelo modelo da relaxação térmica entre estados localizados (----), para diferentes comprimentos de onda de excitação: (a) 330 nm, (b) 350 nm e (c) 400 nm.

5.4. Conclusões

Neste capítulo foram apresentados e descritos três modelos que visam explicar o desvio para o vermelho do máximo de emissão com a diminuição da energia de excitação [222,231,233]. O primeiro modelo, denominado por modelo do hiato de termalização, foi inicialmente aplicado ao caso do α -Si:H tendo-se mostrado adequado apenas a nível qualitativo, já que o declive m previsto é invariavelmente igual à unidade [275,279]. Este facto não reproduz os dados experimentais que, tal como apresentado, variam entre $0,09 \leq m \leq 0,5$.

O modelo proposto por *F. Boulitrop* e *D.J. Dunstan* [265] explica de modo qualitativo e quantitativo o valor de $m = 0,5$, observado experimentalmente para o α -Si:H. Porém, os mecanismos físicos subjacentes a este modelo carecem de significado físico. Com o objectivo de clarificar este ponto e tendo por base este modelo e o conceito do movimento de portadores por captura múltipla estendida, foi desenvolvido o modelo da relaxação térmica entre estados localizados. Este terceiro modelo explica, de modo qualitativo e quantitativo, o desvio para o vermelho do máximo de emissão com a diminuição da energia de excitação. Porém, a largura a meia altura do espectro é inferior em, aproximadamente, 0,1 eV. Apesar do elevado número de parâmetros envolvidos, apenas os parâmetros E_0 , β_L (β'_L), τ_0 , ΔC e ΔC_w são realmente livres e dependentes do material em análise.

Capítulo 6

Fotoluminescência dos híbridos modificados por íons lantanídeos

6.1. Introdução

O conteúdo deste capítulo vai ser dividido em três partes essenciais. Começamos por descrever um conjunto de tópicos importantes para o entendimento das propriedades de emissão dos íons lantanídeos envolvidos nesta tese (Eu^{3+} e Nd^{3+}). Em seguida, descrevem-se as propriedades de emissão dos di-ureiasils modificados por triflato de európio e triflato de neodímio, apresentando, em separado, a emissão associada aos centros emissores da rede hospedeira e aos catiões, em função da concentração destes e da variação do comprimento da cadeia polimérica. O cálculo do rendimento quântico absoluto da emissão e os processos de transferência de energia são, também, apresentados. Finalmente, tirando partido das características dos níveis electrónicos do catião Eu^{3+} , que permitem utilizá-lo como sonda estrutural local, a respectiva primeira esfera de coordenação será discutida em termos do número e do tipo de átomos que a constituem e do seu grau de covalência.

6.2. Estrutura electrónica e níveis de energia dos lantanídeos

Os elementos terras-raras são caracterizados pelo preenchimento progressivo das camadas electrónicas $4f$ e $5f$, estando divididos em dois grupos: lantanídeos e actinídeos. Os lantanídeos têm uma estrutura electrónica base comum à do xénon, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$, com dois ou três electrões exteriores ($6s^2$ ou $5d^1 6s^2$). Este grupo é constituído por quinze elementos iniciando-se com o lantânio ($Z = 57$) até ao lutécio ($Z = 71$). No estado sólido, estes elementos originam, em geral, iões triplamente ionizados, o que envolve a variação do número de electrões de valência entre $4f^1$ e $4f^{14}$. O primeiro estado de ionização dos lantanídeos resulta da remoção de um electrão $6s$, sendo o lutécio a única excepção. O segundo estado de ionização corresponde à remoção de um outro electrão $6s$. Finalmente, o terceiro estado de ionização, que é o estado vulgarmente observado para estes elementos, ocorre com a remoção de todos os electrões $6s$ e $5d$ e, frequentemente, também, de um electrão $4f$. Esta estrutura electrónica faz com que as transições observadas nos espectros de emissão dos iões triplamente ionizados correspondam a transições entre estados da configuração $4f^N$, em que N é o número de electrões. De entre os lantanídeos, os iões Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} são os que apresentam, de um modo geral, propriedades de luminescência na região do visível, já que a diferença energética entre o estado fundamental e os estados excitados é $\approx 7000\text{-}15000\text{ cm}^{-1}$. Nos catiões Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} , devido à maior proximidade entre o estado fundamental e o estado excitado, as transições não radiativas são favorecidas, face ao caso anterior. O Gd^{3+} não é luminescente na região espectral do visível, pois o hiato de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é muito elevado ($\approx 32000\text{ cm}^{-1}$) e os iões La^{3+} e Lu^{3+} possuem, respectivamente a camada $4f$ vazia e cheia.

Os primeiros espectros de emissão e de excitação de compostos baseados em iões lantanídeos triplamente ionizados foram observados por *Becquerel*, em 1908 [289]. A baixas temperaturas, os espectros de emissão e de absorção de compostos com iões lantanídeos triplamente ionizados são, em geral, caracterizados por linhas estreitas e bem definidas, em alguns casos, separadas de algumas centenas de cm^{-1} . Estas linhas, comparáveis às linhas espectrais de átomos e moléculas livres, são resultantes do desdobramento dos níveis de energia da configuração $4f^N$, por acção do campo electrostático gerado pela rede envolvente. A natureza quasi-atómica dos espectros sugere

que a interacção entre o ião e a rede é pequena. Este facto é consistente com a deslocalização da orbital $4f^N$ para o interior das orbitais $5s^2$ e $5p^6$. Assim, os electrões da orbital $4f^N$ sofrem uma acção de blindagem por parte destas orbitais exteriores, de tal modo que a interacção com o campo electrostático da rede é fraca. É este efeito de blindagem que permite tratar a interacção de campo local como uma perturbação aos níveis de energia atómicos da orbital $4f$. Estes elementos têm, assim, uma pequena aptidão para participarem na formação de ligações químicas. A deslocalização da camada $4f$, que pode ser referida como uma contracção do seu raio atómico que passa a situar-se dentro da estrutura electrónica base, é conhecida como contracção lantanídica [290].

Na tabela 6.1 [291] apresentam-se os termos de energia (multipletos) das configurações $4f^3$ e $4f^6$, respectivamente para o Eu^{3+} e para o Nd^{3+} (iões incorporados nas redes híbridas estudadas neste trabalho) expressos na notação de *Russel-Sunders*. Nesta notação, o momento angular dos electrões é adicionado vectorialmente dando origem ao momento angular total L. O spin dos electrões é, também, acoplado resultando o momento total de spin S. Por sua vez, estes dois momentos resultantes são adicionados definindo o momento angular total J:

$$J = \begin{cases} |S+L|, \dots, S-L \Leftarrow S > L \\ L+S, \dots, L-S \Leftarrow S \leq L \end{cases} \quad (6.1)$$

Na notação de *Russel-Sunders*, os números L e S definem um dos $(2S+1)(2L+1)$ termos (ou multipletos) da configuração, genericamente representados por $^{(2S+1)}L_J$, em que $(2S+1)$ indica a multiplicidade de spin.

Tabela 6.1 – Multipletos das configurações f^3 e f^6 .

Configuração	Multipletos		Número total de multipletos
f^3	$^2\text{P D F G H I K L}$ 2 2 2 2	$^4\text{S D G F I}$	17
f^6	$^1\text{S P D F G H I K L M N}$ 4 6 4 8 4 7 3 4 2 2	$^3\text{P D F G H I K L M N O}$ 6 5 9 7 9 6 6 3 3 $^5\text{P D F G H I K L}$ 3 2 3 2 2 ^7F	119

Os números indicados sob os multipletos das configurações da tabela 6.1 indicam o número de multipletos descritos pelos mesmos valores de L e S mostrando, assim, que estes números quânticos não são suficientes para classificar individualmente cada termo de energia. Justifica-se, portanto, a introdução de outros números quânticos, representados genericamente por α , que permitam a classificação inequívoca destes multipletos [291]. Assim sendo, os estados da configuração $4f^N$ são completamente definidos através dos estados base $\left| (4f^N) \alpha LS J J_z \right\rangle$. Cada um destes níveis energéticos de ião livre pode ser representado por um centro de gravidade, correspondente à média da energia de todas as componentes do respectivo nível. Este nível médio de energia é descrito pelo Hamiltoniano de ião livre, H_F , que descreve, fundamentalmente, as interacções entre os N electrões da camada $4f$, uma vez que as restantes camadas estão completamente preenchidas.

$$H_F = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (6.2)$$

$$= H_0 + H_e + H_{so}$$

onde Ze^2 representa a carga efectiva de cada núcleo, r_i e r_{ij} , respectivamente simbolizam as distâncias de cada electrão aos núcleos e entre os electrões i e j. $\xi(r_i)$ é o parâmetro de acoplamento spin-órbita, \vec{s}_i é a coordenada de spin e \vec{l}_i é a coordenada orbital.

O primeiro termo representa a energia cinética dos N electrões $4f$ e, tal como o segundo termo, relativo à interacção electrão-núcleo, possui simetria esférica. Estes termos são pouco importantes para a análise do valor das energias dos diversos estados da configuração, pois sendo termos puramente radiais, contribuem equitativamente para todos os níveis energéticos não alterando, por isso, as energias relativas entre os vários estados da configuração. O terceiro termo representa a interacção entre os N electrões e o último termo traduz a interacção spin-órbita. A magnitude relativa entre as interacções segue a seguinte ordem $H_0 > H_e > H_{so}$. Assim, em primeira aproximação, H_F pode ser escrito apenas como a soma do termo representativo da interacção entre os N electrões e o termo relativo à interacção spin-órbita. O termo H_e não actua na coordenada de spin, por ser uma interacção do tipo electrostática. O termo H_{so} é constituído pelo produto de dois operadores

tensoriais, em que um actua na coordenada de spin \vec{s}_i e o outro operador actua na coordenada orbital \vec{l}_i . No caso dos íões lantanídeos, e na medida em que estamos na presença de um acoplamento intermédio [292], estes dois termos são, aproximadamente, da mesma ordem de grandeza. Como consequência, H_e não pode ser encarado como uma perturbação a H_{so} (como no caso do acoplamento j-j). A situação inversa, em que o termo spin-órbita é uma perturbação à contribuição do termo de interacção repulsiva (acoplamento de *Russel-Sunders* ou L-S), também, não é válida neste acoplamento. No entanto, esta última situação traduzida pelo acoplamento L-S, ainda que não se ajuste completamente aos dados experimentais, revela-se uma boa aproximação para o multiplete fundamental do Eu^{3+} . Este Hamiltoniano é calculado assumindo que as interacções entre electrões são nulas e recorrendo às já definidas funções base $\left| (4f^N) \alpha SLJJ_z \right\rangle$.

Ainda que a interacção entre os electrões $4f$ e o ambiente químico que os rodeia seja pequena ela é a grande responsável pelas propriedades ópticas dos íões terras-raras. O termo perturbativo que traduz a interacção entre o ião e os vizinhos mais próximos é escrito em termos de um Hamiltoniano de campo-local, H_{CL} , que traduz a quebra de simetria dos níveis de ião livre. Esta quebra de simetria traduz-se no levantamento da degenerescência destes níveis, num máximo de $(2J+1)$ componentes, para valores de J inteiros. Cada componente de campo local é caracterizada pelo número quântico J_z . O levantamento da degenerescência por acção do campo criado pelos ligandos em torno do ião constitui o chamado efeito de *Stark* que depende da simetria pontual do ião na rede, tal como se mostra na tabela 6.2.

Note-se que o número de componentes desdobradas aumenta com a diminuição do grau de simetria das vizinhanças do ião. Isto acontece porque a diminuição do grau de simetria traduz-se numa diminuição do número de direcções equivalentes, ou seja, a distribuição de carga em torno do ião afasta-se da simetria esférica (característica do ião livre). Consequentemente, a interacção entre o ião e a distribuição de cargas que o envolve vai provocar um desdobramento dos níveis degenerados de ião livre. O número de componentes desdobradas aumenta, então, com a diminuição do grau de simetria do grupo pontual.

Tabela 6.2 – Desdobramentos observados em cada um dos níveis J (J inteiro) para os 32 grupos de simetria¹.

Sistema cristalográfico	J						
	0	1	2	3	4	5	6
Cúbico	1	1	2	3	4	4	6
Hexagonal e Trigonal	1	2	3	5	6	7	9
Tetragonal	1	2	4	5	7	8	10
Triclínico, Monoclínico e Ortorrômico	1	3	5	7	9	11	13

¹**Sistema Cúbico:** O_h, O, T_d, T_h, T; **Sistema Hexagonal:** D_{6h}, D₆, C_{6v}, C_{6h}, C₆, D_{3h}, C_{3h}; **Sistema Tetragonal:** D_{4h}, D₄, C_{4v}, C_{4h}, C₆, D_{2d}, S₄; **Sistema Trigonal:** D_{3d}, D₃, C_{3v}, C₃, S₆; **Sistema Ortorrômico:** D_{2h}, D₂, C_{2v}; **Sistema Tetragonal:** C_{2h}, C₂, C_s (ou C_{1h}); **Sistema Triclínico:** S₂ (ou C_i), C₁.

O Hamiltoniano de campo local que caracteriza um ião lantanídeo num dado ambiente químico é, então, escrito como a soma de dois termos:

$$H_{CL} = H_F + V \quad (6.3)$$

em que H_F é o Hamiltoniano de ião livre, descrito anteriormente, e o segundo termo, V , representa a interacção entre o ião e a rede. Este último termo, responsável pela destruição da simetria esférica de ião livre e pelo consequente desdobramento dos seus níveis energéticos num dado número de componentes J_z , é tratado como perturbação ao Hamiltoniano H_F . Tal, é uma consequência directa do efeito de blindagem produzido pelas camadas $5s^2$ e $5p^6$ à camada $4f$. A deslocalização da orbital $4f$ para o interior das referidas orbitais faz com que o ião seja pouco afectado pelo campo gerado pela rede envolvente. Assim, o potencial da rede passa a constituir uma pequena perturbação aos níveis de energia atómicos do ião livre, cuja degenerescência será levantada num máximo de $(2J+1)$ componentes. Este potencial pode ser encarado em termos do modelo da carga pontual introduzido por *H. Bethe* [293], em 1922, que considera a rede como uma matriz de cargas pontuais, onde o ião se insere. Neste contexto, é possível calcular o potencial da rede em torno do ião e a energia potencial dos electrões $4f$, sob a sua acção. Assumindo que a rede possui uma densidade de carga $\rho(\vec{R})$ e que a posição dos electrões $4f$ é \vec{r}_i , a energia potencial de cada electrão na rede, num volume $d\tau$, segundo o formalismo desenvolvido por *Wybourne* [292], é escrita como:

$$V = -\sum_i \int \frac{e_i \rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} d\tau, \quad \vec{R} > \vec{r}_i \quad (6.4)$$

V pode ser expandido em termos das funções harmónicas esféricas, se a interacção entre pares de dois electrões i e j for rescrita em função dos polinómios de *Legendre* [294]. Deste modo, é possível separar as variáveis angulares das variáveis radiais, através da fórmula de *Poisson*. Os polinómios de *Legendre* são, posteriormente, escritos recorrendo ao teorema da adição de funções harmónicas esféricas de ordem k , $Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i)$, tal que $-k \leq q \leq k$ [294]. As coordenadas $(r_i, \vartheta_i, \varphi_i)$ definem a posição do electrão i podem ser escritas na forma de operadores tensoriais, C_q^k [295]. Assim, V pode ser apresentado na seguinte forma:

$$V = -\sum_{k,q,i} B_q^k C_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) \quad (6.5)$$

onde os parâmetros B_q^k ($k = 2, 4$ e 6) são denominados de parâmetros de campo local de ordem par e $C^{(k)}$ é um operador tensorial de ordem k proporcional às funções harmónicas esféricas. Os valores permitidos para k são restringidos pelas regras de paridade e de triangularidade definidas para as orbitais f [292] e q depende da simetria do campo local em torno do ião. Os parâmetros de campo local B_q^k são determinados fenomenologicamente. Como o Hamiltoniano V descreve a quebra de simetria esférica do ião livre, responsável pelo desdobramento de cada nível de energia num máximo de $(2J+1)$ componentes, o número de parâmetros B_q^k não nulos depende do grupo pontual de simetria em torno do ião na rede [296].

A interacção de campo local é muito importante para a intensidade das transições intra- $4f$. Transições dipolares eléctricas são, em princípio, proibidas pela regra de selecção de *Laporte*. Porém, se o grupo de simetria local ocupado pelo ião não possuir centro de inversão, esta regra é relaxada devido aos termos de paridade ímpar do Hamiltoniano de campo local. Aliás, V pode ser escrito de uma forma mais genérica como:

$$V = V_{\text{ímpar}} + V_{\text{par}} \quad (6.6)$$

A componente ímpar tem o papel de misturar (ligar) estados de paridades opostas, pertencentes a configurações diferentes. Desta forma, transições intra- $4f$ são permitidas por dipólo eléctrico. A seguir, vamos discutir a natureza das transições intra- $4f$.

6.3. As transições intra- $4f^N$

As transições observadas nos espectros de materiais incorporando iões lantanídeos triplamente ionizados correspondem a transições entre estados da configuração $4f^N$ que, no entanto, são proibidas por dipólo eléctrico, como a seguir se demonstra (regra de selecção de *Laporte*). A intensidade de uma linha espectral associada a uma transição por dipólo eléctrico entre dois níveis depende da probabilidade de transição entre esses níveis. Tal probabilidade de emissão é proporcional ao quadrado do elemento de matriz $\langle \alpha L S J J_z | \vec{P} | \alpha L S J' J'_z \rangle$, em que \vec{P} é o operador momento dipolar eléctrico, definido por:

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i \quad (6.7)$$

onde e é a carga do electrão e \vec{r}_i representa o vector posição dos electrões $4f$.

O operador \vec{P} tem paridade ímpar,

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i = e \sum_i (-\vec{r}_i) \quad (6.8)$$

o que significa que a probabilidade entre estados só não é nula se a transição ocorrer entre estados de paridade oposta. Isto porque se as funções que caracterizam os estados tiverem a mesma paridade (par ou ímpar) do seu produto resulta uma função de paridade par que associada à paridade ímpar do operador \vec{P} origina uma função de paridade ímpar. Como o integral, estendido a todo o espaço, de uma função ímpar é nulo, as transições só têm uma probabilidade não nula de acontecerem se os estados, entre os quais vai ocorrer a transição,

tiverem paridade oposta. Apenas nesta situação, resulta uma função par que torna não nula a probabilidade de uma transição se observar, mediada pelo operador \vec{P} . Se escrevermos o operador \vec{P} como um operador tensorial de ordem 1,

$$P_q^1 = -e \sum_i \vec{r}_i (C_q^1)_i \quad (6.9)$$

onde C_q^1 é, também, um operador tensorial de ordem 1, e aplicarmos as propriedades que envolvem os operadores tensoriais, nomeadamente o teorema de *Wigner-Eckart* [292], obtemos a seguinte expressão para os elementos de matriz:

$$\langle \alpha L S J J_z | P_q^1 | \alpha' L' S' J_z' \rangle = (-1)^{J+L+S+1} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & 1 & J' \\ L & S & L' \end{Bmatrix} \langle \alpha L S || P_q^1 || \alpha' L' S' \rangle \quad (6.10)$$

onde os últimos dois termos do segundo membro são, respectivamente, um símbolo 6-j e um elemento de matriz reduzido. As regras de selecção para transições dipolares eléctricas intra-configuracionais resultam das condições triangulares exigidas pelo símbolo 6-j presente na expressão anterior [295].

$$\Delta S = 0; \Delta L = 0, \pm 1; \Delta J = 0, \pm 1; 0 \leftrightarrow 0 \text{ proibido}$$

A explicação para a observação predominante de transições dipolares-eléctricas surge, em 1937, por *Van Vleck* que verificou que o campo da rede pode misturar estados $4f$ com diferentes paridades, tornando possível tais transições com carácter dipolar eléctrico [297]. Esta mistura de estados com paridades opostas é conseguida através dos termos ímpares da expansão que traduz a interacção entre o ião e a rede [292].

As transições dipolares magnéticas, uma vez que o operador dipolar magnético (M) tem paridade par, podem ocorrer dentro de uma dada configuração [292].

6.4. Parâmetros de intensidade de *Judd-Ofelt*

Os espectros de emissão e de absorção dos iões terras-raras, como temos vindo a descrever, são constituídos por transições intra- $4f$ de origem dipolar eléctrica e magnética. No caso do ião Eu^{3+} as transições ocorrem, geralmente, entre os níveis $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_J$ ($J=0,1,2,3,4$). Em geral, as transições para os níveis $^7\text{F}_{5,6}$ são muito pouco intensas e, portanto, dificilmente observadas. Todas estas transições são de natureza dipolar eléctrica, exceptuando-se a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$.

A probabilidade de transição radiativa, k_{rad} , a partir do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os níveis do multiplete fundamental, $^7\text{F}_{0-4}$, pode ser escrita em termos da probabilidade de emissão espontânea de *Einstein* entre dois níveis i e j , $A_{i \rightarrow j}$:

$$A_{i \rightarrow j} = A_{J=0 \rightarrow J'} = k_{\text{rad}} = A_{0 \rightarrow 0} + A_{0 \rightarrow 1} + A_{0 \rightarrow 2} + A_{0 \rightarrow 3} + A_{0 \rightarrow 4} \quad (6.11)$$

onde i e j representam, respectivamente, o estado inicial ($^5\text{D}_0$) e o estado final ($^7\text{F}_{0-4}$). A intensidade de emissão, I , considerada como sendo a área, S , definida pelas curvas de emissão das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ pode, então, ser expressa por:

$$I_{i \rightarrow j} = h\nu_{i \rightarrow j} A_{i \rightarrow j} N_i \equiv S_{i \rightarrow j} \quad (6.12)$$

onde $h\nu_{i \rightarrow j}$ é a energia da transição e N_i é a população do nível emissor ($^5\text{D}_0$).

Usualmente, os parâmetros de intensidade de *Judd-Ofelt*, Ω_λ , são determinados a partir de espectros de absorção. Porém, no caso do Eu^{3+} o carácter puramente dipolar magnético da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ permite-nos efectuar tal cálculo com base em espectros de emissão. Esta transição não depende do campo ligante que actua no catião Eu^{3+} e, como tal, pode ser utilizada como referência para todo o espectro: $A_{0 \rightarrow 1} = 50 \text{ s}^{-1}$ [106,298]. Deste modo, é possível obter a seguinte expressão para a probabilidade de transição entre o primeiro estado excitado e o multiplete fundamental:

$$k_{\text{rad}} = \frac{A_{0 \rightarrow I}(\hbar\omega)_{0 \rightarrow I}}{S_{0 \rightarrow I}} \times \sum_J \frac{S_{0 \rightarrow J}}{(\hbar\omega)_J} \quad (6.13)$$

Para além deste facto, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,2,3,4}$ dependem, respectivamente apenas dos elementos de matriz reduzidos do operador tensorial $U^{(k)}$, $U^{(2)}$, $U^{(4)}$ e $U^{(6)}$ [299,300], o que nos permite avaliar os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , também, directamente a partir dos espectros de emissão. Este ponto será clarificado em seguida.

Como já foi discutido, sendo as transições observadas no espectro do Eu^{3+} , transições intra-configuracionais, elas seriam proibidas pela regra de selecção de *Laporte*. Porém, devido ao acoplamento L-S existe uma mistura de estados de configurações diferentes que com a ajuda da componente ímpar do campo cristalino, através do mecanismo dipólo eléctrico induzido ou forçado, provoca o relaxamento dessa regra. *Judd* [299] e *Ofelt* [300] estudaram este tipo de transições, tendo por base o modelo do campo cristalino.

Cálculos teóricos indicaram que existem duas contribuições distintas e de sinais contrários para o valor dos parâmetros Ω_λ : dipólo eléctrico forçado e acoplamento dinâmico [301,302]. O mecanismo de acoplamento dinâmico foi, primeiramente, referido por *Jørgensen* e *Judd* [303]. Este mecanismo pode ser explicado de um forma simples, considerando que o campo eléctrico da radiação incidente induz a formação de dipólos oscilantes nos átomos vizinhos do catião, produzindo um campo eléctrico oscilante adicional. Em primeira aproximação, este mecanismo depende da polarizabilidade isotrópica dipolar dos átomos próximos do catião. Um aspecto interessante dos dois mecanismos dipólo eléctrico forçado e acoplamento dinâmico é que estes processos contribuem com sinais opostos para o momento total da transição. Quando os parâmetros de intensidade são obtidos fenomenologicamente com base nos espectros de emissão ou de absorção, as duas contribuições são absorvidas, não sendo, portanto, possível distingui-las. Ainda assim, algumas evidências empíricas tornam relevantes o cálculo fenomenológico destes parâmetros. A maior contribuição para o parâmetro Ω_2 vem das transições intra- $4f$ hiper sensíveis ao ambiente local em torno do ião, nomeadamente da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Observou-se a seguinte correlação: em compostos onde seria de esperar um maior grau de covalência, apresentam um maior valor deste parâmetro [304]. Outra correlação foi observada entre os parâmetros de intensidade Ω_4 e Ω_6 e os modos vibracionais localizados

envolvendo o íon terra-rara [304], indicando uma maior rigidez do material para valores superiores destes parâmetros. O parâmetro Ω_6 não é, usualmente, determinado devido à fraca intensidade relativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$, comparativamente às restantes transições.

6.5. Procedimento experimental

Os espectros de luminescência na região espectral do visível, no modo de excitação e emissão, foram obtidos entre os 14 e 300 K, de acordo com o procedimento experimental descrito na Secção 4.2.

Os espectros de emissão detectados na região espectral do infravermelho foram medidos à temperatura ambiente, com uma resolução de 3 cm^{-1} , utilizando um espectómetro de transformada de *Fourier* no infravermelho, *Bruker* IFS 66v. Como excitação foi usado um *laser* de íons de Argon, 514,5 e 457,9 nm (100 mW).

6.5.1. Espectroscopia de emissão

6.5.1.1. Di-ureiasils modificados por triflato de európio

As figuras 6.1 A e B mostram, respectivamente, os espectros de emissão, obtidos a 300 K, para as séries completas dos híbridos $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$ e $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$.

Os espectros de emissão dos híbridos modificados por triflato de európio são formados por uma banda larga entre os 350 e 680 nm, à qual se sobrepõe uma série de riscas estreitas, na região espectral entre os 570 e 710 nm, relativas à emissão do íon Eu^{3+} [135,138,141]. A banda larga na região espectral do azul-verde foi já observada nos híbridos não dopados, tendo a sua origem sido atribuída à convolução da emissão proveniente de recombinações entre pares dador-aceitador, originados nos grupos NH das ligações por ponte de ureia e nos domínios siliciosos [107-109,112,119,120,134,137,138,141] (Secção 4.3). A emissão do íon, correspondente às riscas observadas na região espectral do laranja-vermelho, está associada a transições entre o primeiro estado excitado 5D_0 e os níveis $^7F_{0-4}$ do multiplete fundamental. Não se observa

luminescência de estados excitados superiores, nomeadamente do estado 5D_1 . Este facto indica uma relaxação não radiativa eficiente entre este estado e o estado 5D_0 .

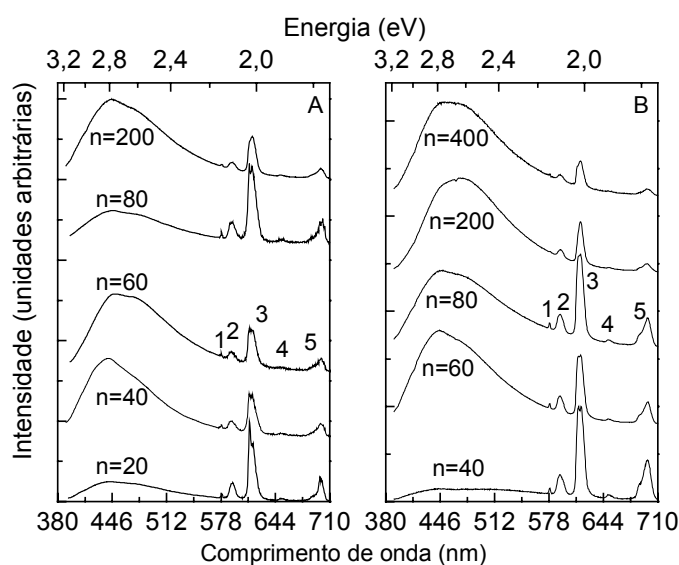


Figura 6.1 – Espectros de emissão, obtidos a 300 K e excitados a 375 nm, da série (A) $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$, $20 \leq n \leq 200$ e (B) $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$, $40 \leq n \leq 400$. (1), (2), (3), (4) e (5) correspondem, respectivamente, às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$.

Tal como o descrito no Capítulo 4 para os xerogeis não dopados, as medidas de espectroscopia resolvida no tempo realizadas nos híbridos modificados pelo sal de európio, mostram a presença inequívoca de duas emissões distintas, cujos mecanismos de recombinação ocorrem em escalas temporais distintas [142]. Como tal, a espectroscopia resolvida no tempo revela-se importante para a clara visualização dessas emissões. As figuras 6.2 A, B e C mostram os espectros resolvidos no tempo, obtidos a 14 K, para os diureiasils $U(600)_{200}Eu(CF_3SO_3)_3$ e $U(2000)_{80}Eu(CF_3SO_3)_3$, medidos em diferentes condições experimentais.

Tal como mostra a figura 6.2 A, para atrasos de detecção de 0,08 ms, observam-se duas bandas, respectivamente, na região espectral do azul-violeta e do verde. Estas emissões estão, respectivamente, centradas em torno dos 420-440 nm (2,95-2,81 eV) e 520-540 nm (2,39-2,30 eV) para os híbridos $U(600)_{200}Eu(CF_3SO_3)_3$ e $U(2000)_{80}Eu(CF_3SO_3)_3$. Para atrasos de detecção de 1,00 e 5,00 ms, apenas a banda menos energética é observável (Figura 6.2 B). Os tempos de vida, medidos a 14 K, ainda que da mesma ordem de grandeza são inferiores aos observados para os híbridos não dopados, ou

seja, respectivamente, ≈ 100 e ≈ 1 ms (erros entre 3 e 5 %) para a banda mais e menos energética.

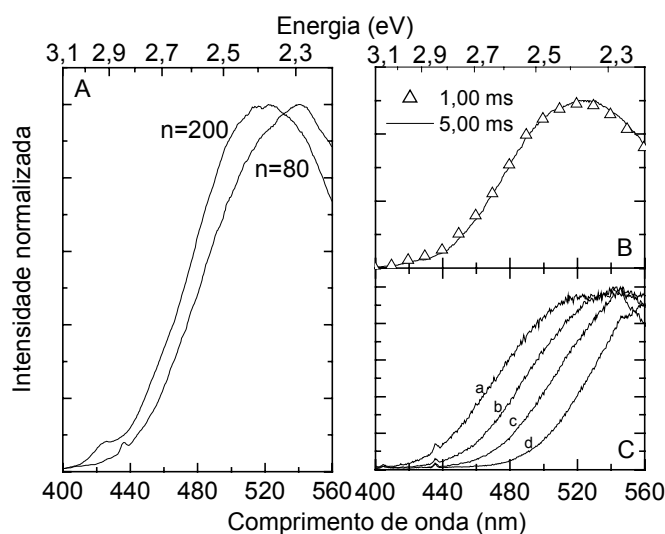


Figura 6.2 – Espectros resolvidos no tempo (A) com SD = 0,08 ms, para o $U(600)_{200}Eu(CF_3SO_3)_3$ e $U(2000)_{80}Eu(CF_3SO_3)_3$, excitados, respectivamente; a 365 e 375 nm (B) para o $U(600)_{200}Eu(CF_3SO_3)_3$, excitado a 365 nm, com SD = 1,00 e 5,00 ms; (C) com SD = 0,08 ms, para o $U(2000)_{80}Eu(CF_3SO_3)_3$, excitados a (a) 350 nm, (b) 375 nm, (c) 395 nm e (d) 420 nm.

A exemplo do observado anteriormente para os híbridos não dopados (Secção 4.3), apenas a energia da banda menos energética sofre um deslocamento para o vermelho com o aumento do comprimento de onda de excitação, como se apresenta na figura 6.2 C. Note-se, ainda, que a relação de intensidade entre as duas bandas, para um atraso de detecção de 0,08 ms, é semelhante à observada nos xerogeis não dopados. Isto é, a banda mais energética é menos intensa do que a banda menos energética. Porém, devido ao decréscimo do tempo de vida (em especial para a banda mais energética) não foi possível medir com exactidão o tempo de vida de cada banda, em função da concentração de Eu^{3+} .

Retomando a análise dos espectros em modo estacionário (Figura 6.1), observamos que a energia da banda azul-verde e a sua intensidade relativa face à intensidade das riscas do Eu^{3+} depende fortemente da quantidade de sal incorporada. No caso da série baseada no di-ureiasil $U(600)$, a banda de emissão da rede sobrepõe-se com maior intensidade às riscas do catião Eu^{3+} para $n = 60$ e $n = 200$, uma vez que para estas duas concentrações a banda está deslocada para o vermelho face às restantes concentrações. Em ambas as séries, a banda é mais intensa do que as linhas do íon para a concentração mais baixa, invertendo-se esta situação no caso dos híbridos mais concentrados.

A variação da energia de excitação é mais um factor que altera a relação de intensidade entre as duas emissões. Observa-se que à medida que o comprimento de onda de excitação aumenta a energia da banda larga desloca-se para o vermelho, tal como foi referido para os híbridos não dopados (Secção 4.3). A título de exemplo, apresentam-se na figura 6.3 os espectros do di-ureiasil $U(600)_{200}Eu(CF_3SO_3)_3$ para comprimentos de onda de excitação entre os 330 e 420 nm (2,95 e 3,76 eV). Nos espectros medidos para comprimentos de onda de excitação entre 330 e 350 nm (3,54 e 3,76 eV), detecta-se a presença de duas auto-absorções correspondentes, respectivamente, às transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, 5L_6 .

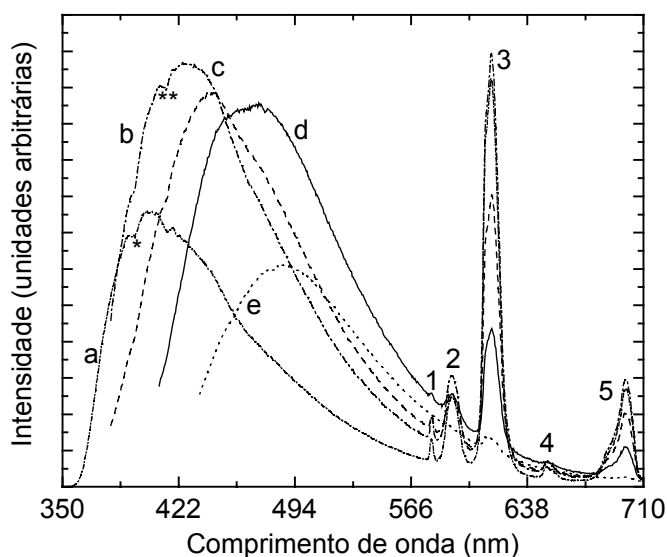


Figura 6.3 – Espectros de emissão do di-ureiasil $U(600)_{200}Eu(CF_3SO_3)_3$, obtidos a 300 K para comprimentos de onda de excitação: (a) 330 nm, (b) 350 nm, (c) 365 nm, (d) 395 nm e (e) 420 nm. (*) e (**) identificam, respectivamente, auto-absorções: $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, 5L_6 . (1), (2), (3), (4) e (5) correspondem, respectivamente, às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$.

Numa tentativa de caracterizar mais detalhadamente a emissão da rede, o mesmo processo de ajuste aplicado aos híbridos não dopados (Secção 4.3) foi utilizado em todas as amostras modificadas por triflato de európio [142]. No caso do sistema $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$, o processo de ajuste revelou, para comprimentos de onda de excitação entre os 330 nm (3,76 eV) e 395 nm (3,14 eV), a existência de duas bandas de perfil Gaussiano (expressão (4.1)). A exemplo do efectuado para os híbridos não dopados, estas emissões são relacionadas com recombinações electrão-lacuna nos grupos NH e nos

domínios siliciosos. Para comprimentos de onda superiores a 395 nm, o espectro de luminescência é ajustável apenas à componente Gaussiana menos energética [142].

Para os di-ureiasils do tipo $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$, os resultados do ajuste mostram invariavelmente duas bandas, para comprimentos de onda de excitação entre os 330 (3,76 eV) e 420 nm (2,95 eV) [142]. A energia da componente associada aos grupos NH situa-se entre os 2,4-2,6 eV (477-517 nm) para ambas as séries, enquanto que os valores encontrados para a banda originada a partir dos domínios siliciosos variam entre 2,5-3,0 eV (413-496 nm) para o sistema $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$ e entre 2,8-3,0 eV (413-443 nm) para a série $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$. Para uma dada concentração, a energia da banda verde é independente da energia de excitação, enquanto que a energia da emissão associada aos domínios siliciosos desloca-se para o vermelho com a diminuição da energia de excitação. Para cada comprimento de onda de excitação utilizado, a variação da energia de emissão desta banda com a concentração de Eu^{3+} apresenta o mesmo tipo de comportamento, tal como se evidencia na figura 6.4 para os dois comprimentos de onda de excitação utilizados. A energia observada para o híbrido não dopado ($n = \infty$) é, também, apresentada. A figura 6.4 salienta o comportamento inverso das curvas características das duas famílias de híbridos, ou seja, enquanto que se observa um aumento da energia de emissão com o aumento da concentração numa dada série, a outra apresenta uma diminuição (e vice-versa).

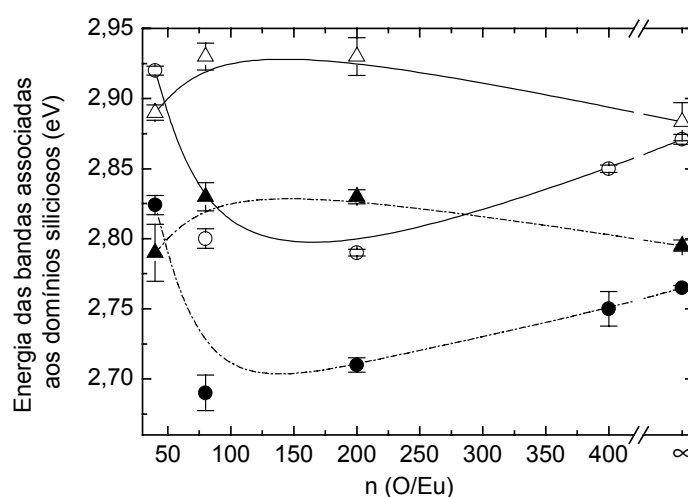


Figura 6.4 – Energia (resultante do processo de ajuste) da componente associada aos domínios siliciosos excitada a 3,14 eV (● e ▲) e a 3,40 eV (○ e △), respectivamente, para os híbridos $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$ e $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$. As linhas são guias visuais.

Variando a temperatura até 14 K, observa-se um deslocamento da emissão da rede para maiores energias, à semelhança do referido para os híbridos não dopados (Secção 4.3), mantendo-se válidas todas as propriedades descritas para 300 K.

A análise subsequente será centrada na emissão do európio. As figuras 6.5 e 6.6 apresentam em detalhe a emissão do ião, medida a 14 K, para toda a série baseada nos híbridos hospedeiros U(2000) e U(600).

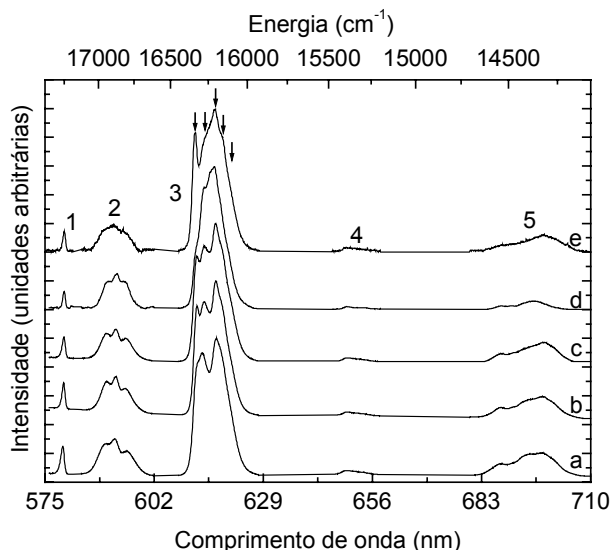


Figura 6.5 – Luminescência do ião Eu^{3+} , medida a 14 K, das amostras $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, (a), (b), (c) e (d): $n = 40, 60, 80, 200$ e 400 , $\lambda_{\text{exc}} = 395$ nm. (1), (2), (3), (4) e (5) correspondem, respectivamente, às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$. As setas assinalam as componentes de *Stark* da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

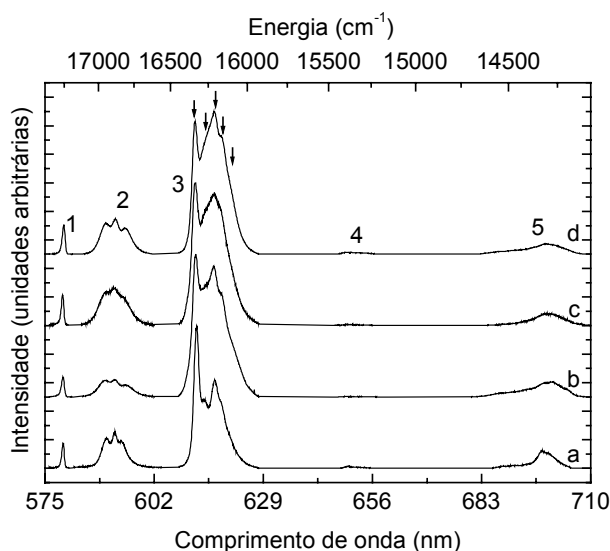


Figura 6.6 – Luminescência do ião Eu^{3+} , medida a 14 K, das amostras $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, com (a), (b), (c) e (d): $n = 20, 40, 60$ e 200 , para $\lambda_{\text{exc}} = 395$ nm. (1), (2), (3), (4) e (5) correspondem, respectivamente, às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$. As setas assinalam as componentes de *Stark* da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Em ambas as séries, o número de componentes de *Stark* identificado para os níveis ${}^7F_{0,1,2}$ é de, respectivamente 1, 3 e 5. Enquanto que os três níveis de *Stark* do multipletto 7F_1 estão claramente definidos, a componente de menor energia do nível 7F_2 está bastante menos definida. As energias das riscas correspondentes às restantes transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{3,4}$ são difíceis de determinar devido ao aumento do número de componentes de *Stark* associadas e à baixa intensidade relativa de algumas dessas componentes (em especial as componentes de *Stark* da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$) dificultando, assim, uma identificação mais precisa. Observa-se que não há alteração do número de componentes de *Stark* de cada um dos níveis do multipletto fundamental com a variação de n . A intensidade relativa entre as várias transições não é, também, afectada pela variação da concentração de Eu^{3+} .

Para a série $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, com $400 \geq n \geq 40$, e $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, com $200 \geq n \geq 60$, a variação do comprimento de onda de excitação não provoca alteração aos espectros apresentados nas figuras 6.5 e 6.6. Apenas para as amostras mais concentradas desta última série, $n = 40$ e 20 , se registam alterações, nomeadamente na energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, como se apresenta na figura 6.7.

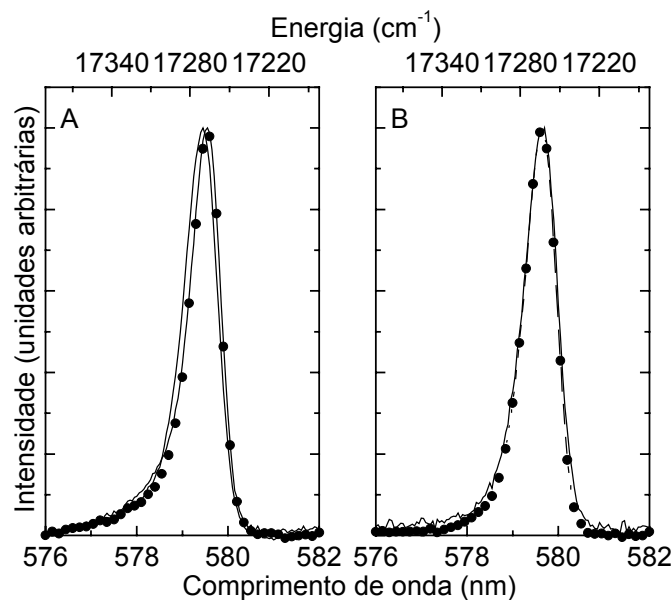


Figura 6.7 – Espectro de emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, medida a 14 K para os di-ureiasils $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, (A) $n = 40$ e (B) $n = 200$, excitado a 350 nm (—●—) e a 395 nm (—○—).

Esta transição ocorre entre dois níveis não degenerados, pelo que variações na sua posição energética causadas pela variação do comprimento de onda de excitação indicam

diferentes coordenações para o catião. O efeito da coordenação local dos catiões Eu^{3+} , nas duas redes hospedeiras e em função da concentração, será abordado em detalhes em secções seguintes.

6.5.1.2. Di-ureiasils modificados por triflato de neodímio

Os di-ureiasils U(2000) e U(900) foram modificados por triflato de neodímio. À semelhança do observado para os híbridos modificados por íons Eu^{3+} , os espectros de luminescência dos di-ureiasils modificados por íons Nd^{3+} apresentam duas componentes: uma associada à emissão da rede hospedeira e outra intrínseca à emissão do catião. A emissão da rede ocorre na mesma região espectral observada para os híbridos descritos anteriormente, como se apresenta na figura 6.8.

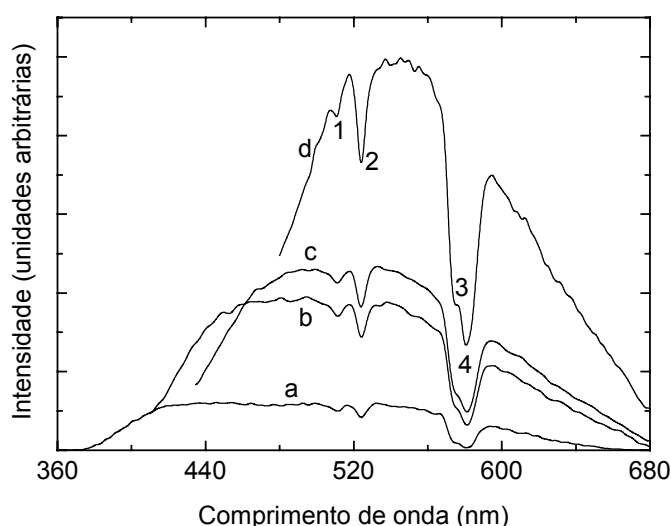
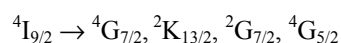


Figura 6.8 – Espectros de emissão, à temperatura ambiente e para o di-ureiasil $\text{U(2000)}_{60}\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, obtidos a diferentes comprimentos de onda de excitação: (a) 350 nm, (b) 395 nm, (c) 420 nm e (d) 460 nm. (1), (2), (3) e (4) denotam, respectivamente, as auto-absorções correspondentes às transições intra- $4f^3$:



Ainda que não tenha sido detectada emissão dos íons Nd^{3+} na região do visível, em ambas as séries de di-ureiasils, observou-se um conjunto de auto-absorções associadas a transições intra- $4f^3$ nesta região [134,135]. O aumento do comprimento de onda de excitação conduz, também neste caso, a um deslocamento para o vermelho da energia correspondente ao máximo de intensidade da emissão da rede hospedeira.

O tempo de vida observado para a emissão associada aos grupos NH e aos domínios siliciosos é da mesma ordem de grandeza do valor medido para a matriz não dopada. De facto, observou-se uma diminuição menor, face ao di-ureiasil não dopado, dos tempos de vida dos centros emissores da rede, quando comparados com os tempos de vida destes centros emissores nos di-ureiasils modificados por triflato de európio. Este facto, permitiu-nos medir experimentalmente tais valores, apresentados na tabela 6.3, exceptuando a amostra mais concentrada ($n = 10$), cujos tempos de vida estão fora dos limites de detecção experimental ($\approx 10^{-5}$ s) [135]. O tempo de vida da emissão associada aos grupos NH foi monitorizado em torno de 530 nm e o tempo de vida correspondente à luminescência dos domínios siliciosos foi monitorizado a 427 nm.

Tabela 6.3 – Tempos de vida (ms) associados aos grupos NH, τ_{NH} , e aos domínios siliciosos, τ_{Si} , para os di-ureiasils $\text{U(Y)}_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $Y = 900$ e 2000 , com $n = 100, 60$ e 40 . Os respectivos tempos de vida da rede hospedeira, $n = \infty$ são, também, apresentado.

		$n = \infty$	$n = 100$	$n = 60$	$n = 40$
$\text{U(2000)}_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	τ_{NH}	$159,8 \pm 7,1$	$98,2 \pm 8,5$	$78,5 \pm 4,9$	$48,6 \pm 4,3$
	τ_{Si}	$3,6 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,1$
$\text{U(900)}_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	τ_{NH}	$122,4 \pm 6,7$	$102,5 \pm 12,2$	$37,5 \pm 5,2$	$21,0 \pm 7,1$
	τ_{Si}	$3,7 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,2$

As figuras 6.9 e 6.10 mostram, respectivamente, a emissão detectada apenas na região do infravermelho para ambas as séries de di-ureiasils $\text{U(2000)}_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ e $\text{U(900)}_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, com $100 \leq n \leq 10$.

Para todos os híbridos, os espectros são formados por um conjunto de riscas correspondentes às transições intra- $4f^3$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2,11/2,9/2}$, não se detectando variações significativas quer com o aumento da concentração quer com a variação do comprimento de cadeia polimérica, nomeadamente no que se refere ao número de componentes de *Stark*, intensidade relativa entre as transições e ao desdobramento máximo de cada transição.

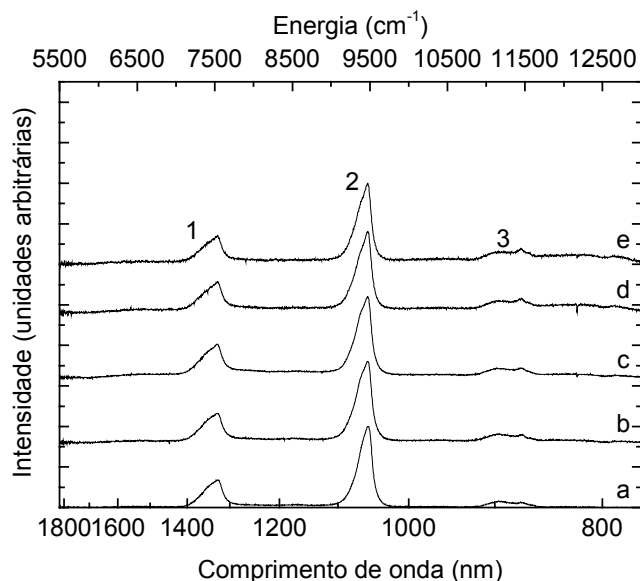


Figura 6.9 – Espectros registados na região espectral do infravermelho, à temperatura ambiente e excitados a 514,5 nm, dos di-ureiasils $U(2000)_nNd(CF_3SO_3)_3$, com (a) $n=10$, (b) $n=20$, (c) $n=40$, (d) $n=80$ e (e) $n=100$.

(1), (2) e (3) denotam, respectivamente, as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2,11/2,9/2}$.

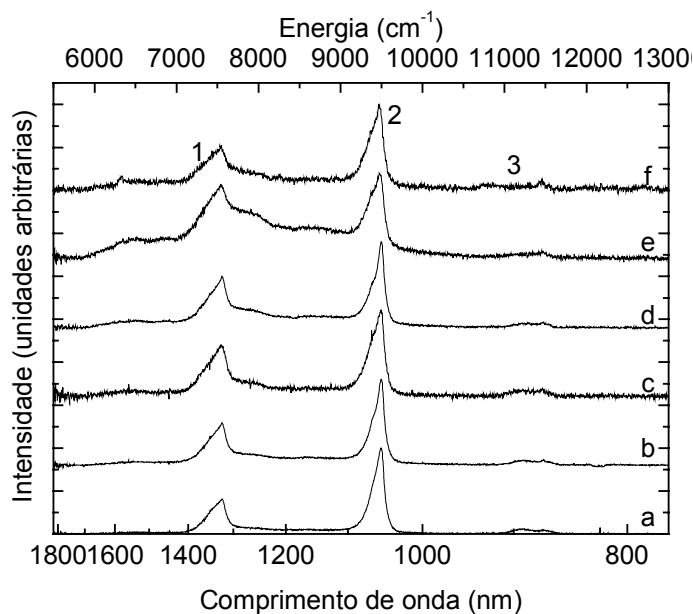


Figura 6.10 – Espectros registados na região espectral do infravermelho, à temperatura ambiente e excitados a 514,5 nm, dos di-ureiasils $U(900)_nNd(CF_3SO_3)_3$, com (a) $n=10$, (b) $n=20$, (c) $n=40$, (d) $n=60$, (e) $n=80$ e (f) $n=100$.

(1), (2) e (3) denotam, respectivamente, as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2,11/2,9/2}$.

É de referir que a detecção de emissão na região do infravermelho, à temperatura ambiente, de híbridos sintetizados via sol-gel e modificados por íons Nd^{3+} tem sido pouco

reportada e, em geral, não é, de facto, observada [17,147,148,149]. Tal deve-se, em particular, ao conjunto de grupos orgânicos e, em especial, ao grupo hidróxido que funcionam como canais de desexcitação não radiativa, tornando pouco eficiente a emissão à temperatura ambiente [17,147,148,149]. Apesar da elevada concentração de sal incorporada, por exemplo o di-ureiasil $U(2000)_{10}Nd(CF_3SO_3)_3$ tem 12 % de Nd^{3+} em relação à massa total do híbrido, este facto não parece afectar significativamente a intensidade de luminescência, pois em toda a gama de concentração as condições experimentais de detecção foram mantidas constantes. Este facto sugere a ausência de interacção entre iões Nd^{3+} vizinhos.

6.5.2. Espectroscopia de excitação

Os espectros de excitação foram monitorizados apenas para os híbridos modificados por triflato de európio. Estes dependem fortemente do comprimento de onda de detecção, devido à sobreposição da emissão do catião e da rede hospedeira. Assim, para podermos identificar as componentes presentes nos espectros, começamos a descrição pelos espectros de excitação monitorizados num intervalo de comprimentos de onda, onde apenas se observa a emissão da rede.

A figura 6.11 mostra o espectro de excitação para o di-ureiasil $U(600)_{200}Eu(CF_3SO_3)_3$, detectado para comprimentos de onda entre 410 e 550 nm. Os espectros de excitação são formados por uma banda larga entre os 300 e 520 nm. À medida que o comprimento de onda de detecção aumenta, observa-se um deslocamento para o vermelho do máximo de intensidade, E_{px} , e um aumento da largura a meia altura de 3000 para 6000 cm^{-1} . Para valores de comprimento de onda de detecção superiores a 435 nm, surge uma segunda banda centrada em torno de 420 nm (assinalada com um asterisco na figura 6.11). A intensidade desta banda aumenta com o aumento do comprimento de onda de detecção, relativamente ao máximo de excitação, e a sua posição energética é independente da energia de monitorização, E_d . Pelo contrário, a energia da banda mais intensa desloca-se para menores energias com a diminuição da energia de detecção.

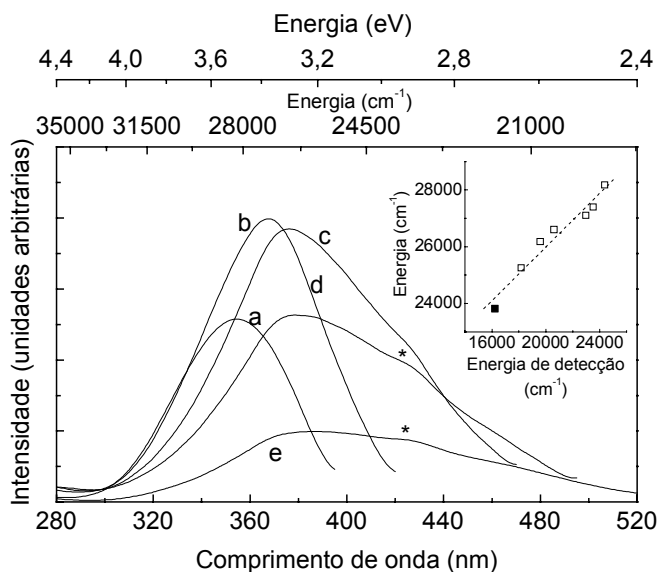


Figura 6.11 – Espectros de excitação do di-ureiasil $U(600)_{200}Eu(CF_3SO_3)_3$ monitorizados a: (a) 410 nm, (b) 435 nm, (c), 485 nm (d) 510 nm e (e) 550 nm. A figura inserida mostra a variação da energia correspondente ao máximo de excitação, E_{px} , em função da energia de detecção. O quadrado a cheio representa o valor de E_{px} detectado a 616 nm. A linha tracejada representa o ajuste linear aos dados experimentais ($r \cong 0,999$).

O gráfico inserido na figura 6.11 mostra a variação do máximo de excitação com a variação da energia de monitorização E_d evidenciando a relação linear entre E_{px} e E_d . Este comportamento é observável até comprimentos de onda de monitorização no vermelho, 610-616 nm, como será mostrado. Esta descrição é comum aos resultados de PLE medidos para as restantes concentrações e para a série baseada no di-ureiasil $U(2000)$ e é, também, observada a 14 K.

Estes resultados evidenciam a presença de dois centros emissores, à semelhança do observado para os di-ureiasils não dopados (Secção 4.3). Assim sendo, podemos de imediato atribuir, também, a banda menos energética à excitação preferencial dos grupos NH e a banda mais energética e linearmente dependente da energia de detecção como resultante da absorção ocorrida nos domínios siliciosos.

As figuras 6.12 A e B mostram, respectivamente, os espectros de excitação obtidos a 300 K e detectados em torno da linha de emissão mais intensa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para os di-ureiasils $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$ e $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$. Os espectros são formados por uma banda larga entre os 300 e 500 nm, centrada em torno dos 340 e 365 nm, respectivamente para os híbridos de menor e maior comprimento da cadeia

polimérica. Na zona de maiores comprimentos de onda, 420-540 nm, é, ainda, detectada uma segunda banda menos intensa. A estas duas bandas sobrepõe-se um conjunto de picos estreitos entre os 350 e 500 nm, atribuídos a transições intra- $4f^6$, entre o nível 7F_0 e os níveis 5H_4 , 5G_J , 5L_6 e $^5D_{3-1}$.

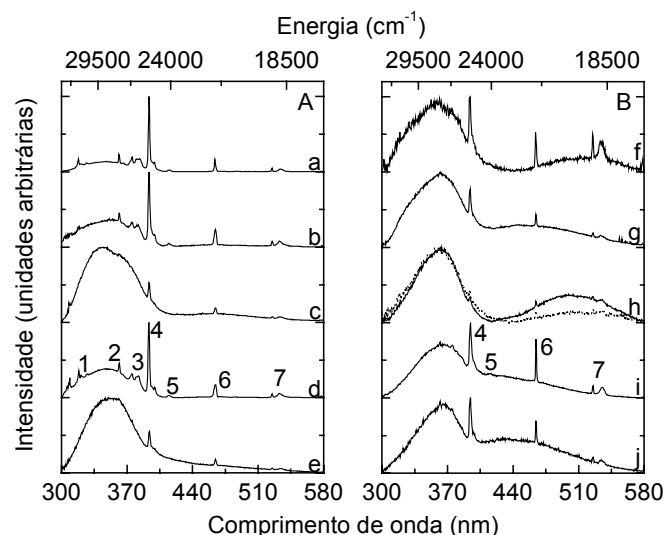


Figura 6.12 – Espectros de excitação obtidos a 300 K e monitorizados em torno dos 610-615 nm para a série (A) $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$, (a) $n = 200$, (b) $n = 80$, (c) $n = 60$, (d) $n = 40$ e (e) $n = 20$ e (B) $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$, (f) $n = 400$, (g) $n = 200$, (h) $n = 80$, (i) $n = 60$ e (j) $n = 40$. O espectro a tracejado da amostra (h) foi monitorizado a 700 nm.

A banda detectada a menores energias, apesar de estar, também, presente na série baseada no di-ureiasil $U(600)$, tem uma contribuição em intensidade superior nos espectros dos híbridos $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$. A posição energética desta banda segue a mesma dependência linear encontrada para a variação de E_{px} com E_d (no caso da monitorização da emissão da rede), para uma dada concentração, tal como se mostra no gráfico inserido na figura 6.11. Deste modo, podemos relacionar a banda menos intensa com a excitação de centros emissores da rede detectada na região do vermelho. De facto, a emissão da rede, ainda que pouco intensa, estende-se até à região do vermelho pelo que os espectros de excitação, monitorados nesta região, têm uma contribuição dos centros emissores da rede. Como a emissão da rede na série $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$ e nos di-ureiasils $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$, com $n = 60$ e $n = 20$, está deslocada para o vermelho face à emissão dos restantes híbridos (figura 6.1 A e B), regista-se para estes híbridos uma maior

contribuição dos centros emissores da rede para os espectros de excitação, detectados na região espectral do vermelho.

Por outro lado, a banda mais intensa está deslocada para maiores energias face aos espectros de excitação monitorizados ao longo da emissão da rede, pelo que uma possível origem nos centros emissores da rede é imediatamente excluída. Assim sendo, esta banda deverá resultar da interacção entre os íons e os átomos ligandos. Com o objectivo de verificarmos esta hipótese, realizámos duas outras experiências: (i) um novo espectro de excitação, monitorizado em torno de outra transição do Eu^{3+} , a 700 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) e (ii) o espectro de excitação de dois di-ureiasils modificados por triflato de gadolínio, $\text{U}(\text{Y})_{80}\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ com $\text{Y} = 600$ e 2000 , mantendo constantes as condições experimentais utilizadas na detecção dos espectros dos híbridos dopados com $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. Os espectros de excitação dos híbridos modificados por Gd^{3+} são uma ferramenta útil na identificação de bandas de transferência de carga, uma vez que a diferença entre o primeiro estado excitado e os níveis fundamentais do Gd^{3+} é muito elevada para permitir a detecção de estados de transferência de energia na região do ultravioleta-visível. Assim, esperamos medir no espectro de excitação destas amostras apenas as contribuições que não estão relacionadas com processos de transferência de energia entre o catião e os respectivos ligandos.

O espectro monitorizado a 700 nm, para o híbrido $\text{U}(2000)_{80}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, encontra-se na figura 6.12 B sobreposto ao espectro detectado a 616 nm, para uma melhor visualização. Não se registam alterações na banda mais intensa, observando-se uma diminuição em cerca de 50 % da intensidade relativa da banda menos energética. O espectro da amostra com íons Gd^{3+} revelou a presença apenas desta última banda, não se detectando qualquer sinal na zona dos 300-420 nm. Estes dois resultados permitem-nos de forma inequívoca atribuir a presença da banda menos intensa aos níveis emissores da rede. Por um lado, a presença desta banda nos espectros de Gd^{3+} exclui de imediato qualquer ligação a estados de transferência de energia. Por outro lado, o decréscimo da intensidade relativa desta banda face à banda mais intensa não deveria ocorrer se ambas tivessem a mesma origem. Em resumo, a banda azul-violeta pode ser atribuída a uma banda de transferência de carga, BTC, e a banda azul-verde é proveniente dos centros emissores da rede hospedeira.

Os estados de transferência de carga resultam da sobreposição entre as orbitais pertencentes aos ligandos e as orbitais da configuração $4f$ e foram, inicialmente, sugeridos por *Jørgensen* [305,306]. A energia destes estados depende do número e do tipo dos átomos ligandos. A energia, E_{BTC} , envolvida nos processos de transferência de energia entre o íon terra-rara, RE , e os átomos ligandos, L , está relacionada com o potencial de ionização do íon, I_{RE} , e o potencial de ionização dos ligandos, I_L , através da seguinte relação:

$$E_{BTC} = I_L - I_{RE} + \alpha \quad (6.14)$$

onde α é uma constante relativa à geometria local em torno do íon. De acordo com a relação (6.14), quanto maior for a carga efectiva do íon maior será o potencial I_{RE} , o que implica um deslocamento da BTC para valores de energia superiores [307]. Esta variação da energia da BTC pode ser induzida tanto por variações no número, como no tipo de átomos ligandos que formam a primeira esfera de coordenação.

As BTC dos híbridos do tipo $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$ ocorrem a uma energia superior à energia observada para a BTC dos di-ureiasils da série $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$, para toda a gama de concentração. Este deslocamento para maiores energias da BTC nos di-ureiasils de menor comprimento de cadeia polimérica, indica-nos que a carga efectiva do íons Eu^{3+} é superior nestes xerogeis, ou seja, os átomos ligandos têm uma menor tendência para estabelecer ligações covalentes. Assim, os catiões Eu^{3+} na série $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$ estão sujeitos a um ambiente mais covalente do que no caso dos híbridos do tipo $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$. Como veremos na Secção 6.8.4, este facto é, essencialmente, induzido por alterações no tipo de átomos que constituem a primeira esfera de coordenação.

A variação da concentração de sal para os híbridos $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$ não provoca alterações significativas na posição da BTC que está, invariavelmente, centrada em torno de 340 nm. Para o outro conjunto de di-ureiasils, verifica-se uma dependência da energia da BTC com a concentração. Diminuindo a temperatura até 14 K, observa-se um aumento da intensidade dos espectros de PLE em, aproximadamente, 40 %, mantendo-se as mesmas propriedades observadas à temperatura ambiente. Assim sendo, vamos analisar

a variação da posição da BTC à temperatura de 14 K. A figura 6.13 mostra-nos o espectro de excitação para as concentrações $n = 40, 60$ e 80 , na zona de excitação da BTC.

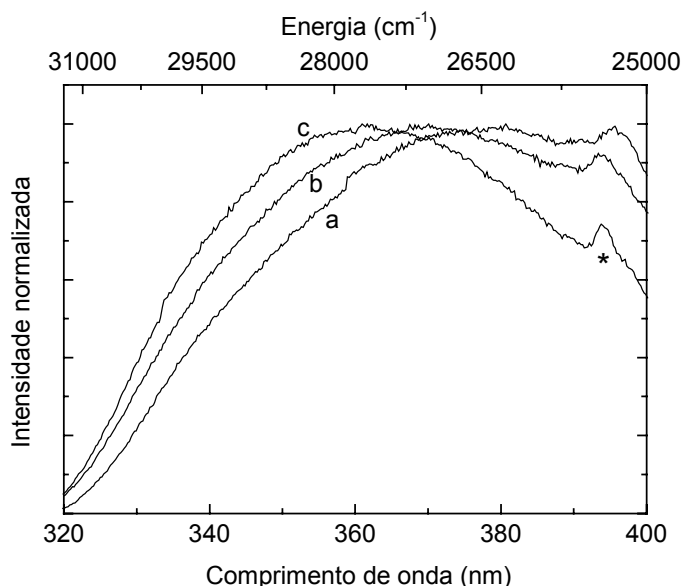


Figura 6.13 – Espectros de excitação, medidos a 14 K e detectados em torno de 617 nm, para os híbridos $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$: (a) $n = 80$, (b) $n = 60$ e (c) $n = 40$. O asterisco assinala a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$.

Tal como mostra a figura 6.13, a energia da BTC depende da concentração n . Enquanto que para $400 \geq n \geq 80$ e $n = 40$ a BTC desloca-se para o vermelho, para concentrações de sal entre $n = 80$ e $n = 40$ observa-se um comportamento oposto, isto é, a BTC desloca-se para maiores energias. Nesta série de híbridos, a covalência da primeira esfera de coordenação varia com a concentração de sal, contrariamente ao di-ureiasils $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$, onde não se registam alterações significativas na posição energética da BTC. Veremos este ponto em maior detalhe na Secção 6.8.4.

6.5.3. Coordenadas de cor

A emissão dos di-ureiasils modificados por triflato de európio parece branca, à vista desarmada. Este facto deve-se à sobreposição da luminescência intrínseca aos catiões Eu^{3+} com a emissão correspondente aos centros emissores da matriz hospedeira, nomeadamente as recombinações que ocorrem nos grupos NH das pontes de ureia e nos domínios siliciosos. A figura 6.14 ilustra exemplarmente esta convolução de diferentes

emissões, evidenciando, porém, algumas características individuais de cada uma (em particular a sua dinâmica temporal).

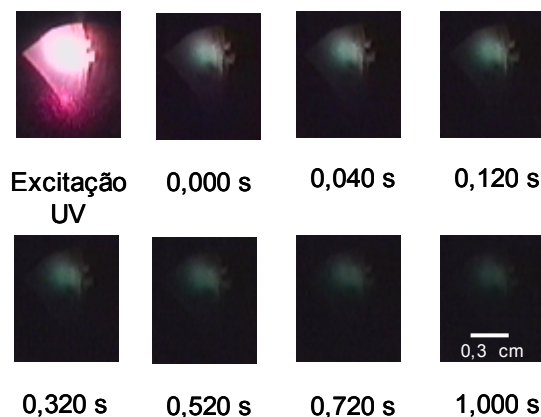


Figura 6.14 – Conjunto de fotografias obtidas em tempo real registrando a emissão do híbrido $\text{U}(2000)_{80}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, a 14 K, sobre excitação UV e durante 1 s após o corte da excitação. A fonte de excitação foi um *laser* de íons de Argon multi-feixe: 331 e 351,4 nm e potência de 100 mW.

Sobre excitação UV e para este conjunto de parâmetros, comprimento de cadeia, concentração de sal, temperatura e comprimento de onda de excitação, a emissão na região espectral do laranja-vermelho do catião domina. Como esta emissão é caracterizada por um tempo de vida inferior ao observado para os centros emissores da rede, após o corte da excitação a amostra apresenta apenas a cor característica desta emissão, ou seja, azul-verde. A emissão de luz branca nos di-ureiasils é conseguida através de um mecanismo diferente daquele utilizado em fósforos emissores de multi-comprimentos de onda baseados em díodos emissores de luz (LEDs) [308-312]. Dado que não é detectada absorção da componente azul-verde por parte dos centros de Eu^{3+} , a emissão resultante é o resultado da soma destas duas componentes. A não absorção da emissão da rede por parte dos centros metálicos é uma vantagem crítica, tal como o referido para os LEDs híbridos baseados em InGaN e polímeros conjugados [312]. Para além disso, a emissão dos di-ureiasils é estável sobre exposição prolongada à radiação UV e não se altera quando as amostras estão expostas à atmosfera normal do laboratório.

De modo a quantificar e classificar universalmente a cor da emissão dos di-ureiasils, procedemos ao cálculo das coordenadas de cor, de acordo com o procedimento padrão definido pela CIE (Apêndice I). Nas figuras 6.15 A e B estão representadas as

coordenadas de cor em função da variação da concentração de sal, comprimento de cadeia polimérica e energia de excitação.

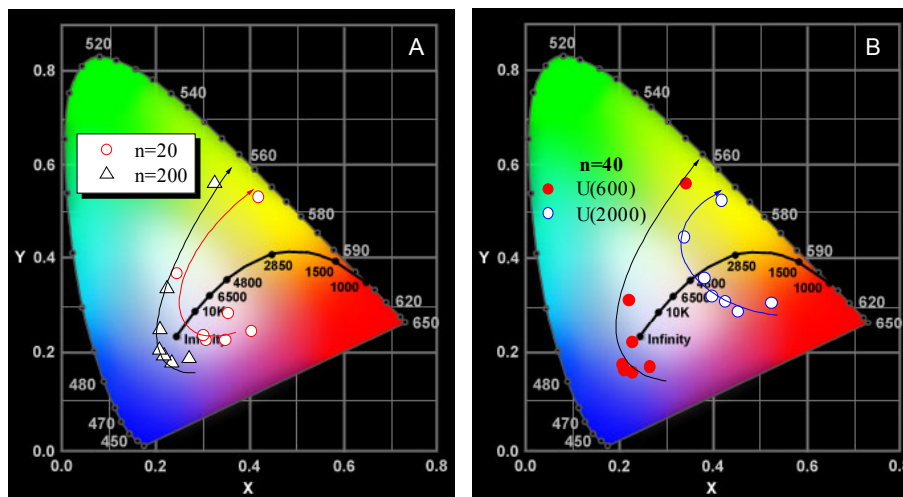


Figura 6.15 – Diagramas de cromaticidade (CIE-1931) mostrando as coordenadas de cor da emissão, detectada à temperatura ambiente, dos di-ureiasils (A) $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$, $n = 20$ e 200 e (B) $U(Y)_{40}Eu(CF_3SO_3)_3$, $Y = 600$ e 2000 . As linhas com uma seta são guias visuais, indicando a variação do comprimento de onda de excitação entre 330 e 465 nm.

Na figura 6.15 A as coordenadas de cor são apresentadas para duas amostras típicas da série $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$, $n = 20$ e 200 . A cor dos restantes híbridos desta série tem coordenadas similares às calculadas para o di-ureiasil menos concentrado ($n = 200$). Conforme evidencia o diagrama, pode-se, facilmente, sintonizar a cor da emissão destes híbridos variando a concentração de Eu^{3+} e o comprimento de onda de excitação. As coordenadas de cor para a série baseada na rede $U(2000)$ apresentam, também, estas características. Uma vez que a intensidade relativa entre as linhas de emissão do catião e a banda de luminescência da rede hospedeira depende, também, do peso molecular da cadeia polimérica, a cor da emissão pode ser controlada variando este parâmetro (Figura 6.15 B). Por exemplo, as coordenadas de cor (x,y) para os di-ureiasils $U(Y)_{40}Eu(CF_3SO_3)_3$, excitados a 395 nm, são respectivamente (0,23;0,23) e (0,39;0,36), para $Y = 600$ e 2000 . É de referir que apesar de a concentração expressa em termos de n ser a mesma em ambos os híbridos o di-ureiasil de maior peso molecular tem uma percentagem de Eu^{3+} superior.

6.6. Rendimento quântico absoluto da emissão

O rendimento quântico da emissão, ϕ , foi determinado pela técnica experimental descrita por *Wrighton* e colaboradores [224] para amostras sólidas em pó (Apêndice II), tal como o realizado para os di-ureiasils não dopados (Secção 4.3.3). ϕ foi medido para diferentes comprimentos de onda de excitação correspondentes ao: (i) máximo de intensidade do espectro de excitação monitorizado ao longo da banda de luminescência dos centros emissores da rede, (ii) máximo de intensidade da BTC presente no espectro de excitação detectado em torno da emissão do catião Eu^{3+} e (iii) três comprimentos de onda correspondentes à excitação directa de níveis intra- $4f^6$, nomeadamente 395 nm ($^5\text{L}_6$), 420 nm ($^5\text{D}_3$) e 465 nm ($^5\text{D}_2$) [141].

A figura 6.16 apresenta os valores de ϕ calculados para os di-ureiasils $\text{U}(\text{Y})_{200}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, com $\text{Y} = 600$ e 2000 , para diferentes comprimentos de onda de excitação. Para ambas as séries e independentemente da concentração de Eu^{3+} , a variação de ϕ com o aumento do comprimento de onda de excitação entre 340 e 500 nm é a mesma, tal como se exemplifica na figura 6.16 [141]. O valor máximo de ϕ ocorre para a excitação de 395 nm, pois corresponde à maior sobreposição entre o espectro de excitação dos centros emissores da rede e do espectro monitorizado nas riscas de emissão do ião Eu^{3+} .

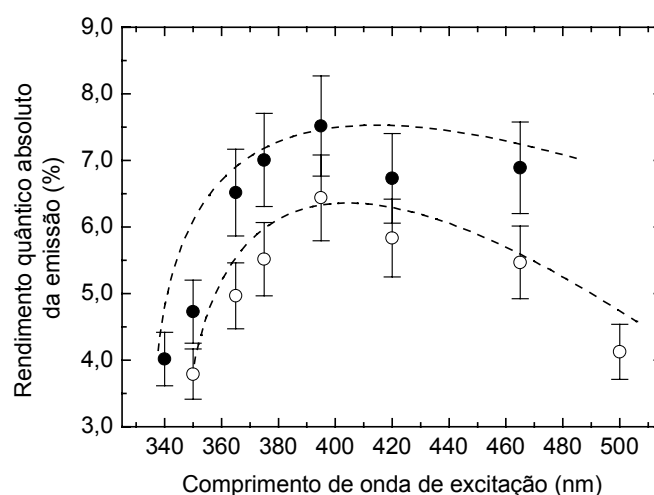


Figura 6.16 – Rendimento quântico absoluto da emissão e respectivas barras de erro para os híbridos $\text{U}(\text{Y})_{200}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, com $\text{Y} = 600$ e 2000 , para comprimentos de onda de excitação entre 340 e 500 nm. As linhas tracejadas são guias visuais.

Nos di-ureiasils baseados no híbrido U(2000), ϕ decresce desde 13,0 % para $n = 400$ até 1,4 % para $n = 40$ [141]. Nestes materiais, exceptuando o híbrido menos concentrado, $n = 400$, todos apresentam um valor de ϕ inferior ao calculado para a matriz não dopada $\phi \approx 9,0$ %. Os valores de ϕ para os híbridos do tipo $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$, com $n \geq 40$, são similares, dentro da margem de erro, ao resultado obtido para o híbrido hospedeiro U(600), $\phi \approx 7,0$ %. Porém, o di-ureiasil mais concentrado, $n = 20$, é caracterizado por um valor inferior: $\phi \approx 2,6$ % [141]. Estes resultados obtidos para o comprimento de onda de excitação de 395 nm são mostrados na figura 6.17.

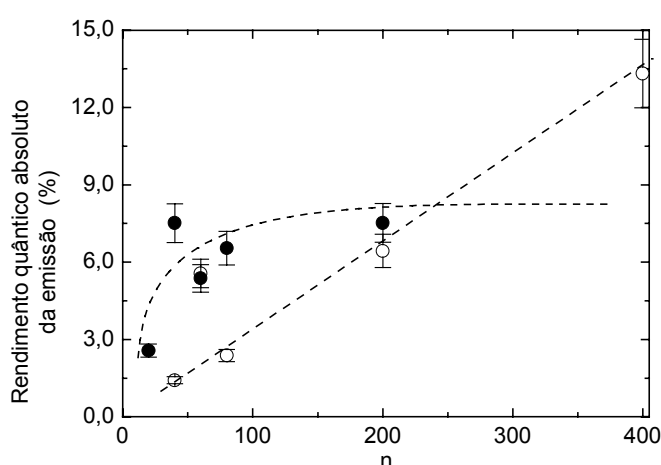


Figura 6.17 – Rendimento quântico absoluto da emissão e respectivas barras de erro para os híbridos $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$, $400 \geq n \geq 40$, e $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$, $200 \geq n \geq 20$, para o comprimento de onda de excitação de 395 nm. As linhas tracejadas são guias visuais.

Existem poucos trabalhos reportando a determinação do rendimento quântico absoluto da emissão em híbridos orgânicos-inorgânicos incorporando íons lantanídeos [313]. Mesmo para materiais orgânicos incorporando íons lantanídeos há muito pouco trabalho publicado [314]. O rendimento quântico dos di-ureiasils, ainda que inferior ao referido para outros semicondutores baseados em polímeros conjugados dopados com complexos de β -dicetonatos de európio, $\phi \approx 17$ -27 % [314], é similar aos valores de rendimento referidos para híbridos orgânicos-inorgânicos modificados por Ce^{3+} , $\phi \approx 4,6$ -11,0 % [313].

Note-se que o rendimento quântico absoluto descrito nos parágrafos anteriores, refere-se à emissão branca que caracteriza os di-ureiasils modificados por triflato de európio. A contribuição da emissão de cada centro emissor da rede e do catião Eu^{3+} , não

pode ser individualizada, na medida em que não é possível determinar o número de fótons absorvidos por cada um destes centros. Porém, dadas as características particulares dos níveis intra- $4f^6$ que caracterizam o íon é possível estimar qual a eficiência do estado excitado 5D_0 , como se descreve na Secção 6.9. É importante distinguir os termos rendimento e eficiência quântica da emissão, já que estes podem ser confundidos, quando existe mais do que um centro emissor. O termo eficiência quântica do nível 5D_0 significa apenas a razão entre o número de portadores que atingem o nível 5D_0 e o número dos fótons emitidos, sem que exista qualquer referência à intensidade inicial de excitação. Assim, como é o caso dos di-ureiasils, a intensidade de excitação é distribuída, no mínimo, pelos dois centros da rede, pelos ligandos, pelos estados de transferência de carga e pelos níveis do catião, não sendo possível contabilizar todas as contribuições para o estado excitado do Eu^{3+} . Assim, enquanto que o denominador do rendimento quântico corresponde ao número total de fótons absorvidos, no caso da eficiência, tal quantidade refere-se apenas à parte que efectivamente atingiu o nível 5D_0 . Os dois termos só terão o mesmo significado físico se o único centro emissor for o Eu^{3+} e se os fótons absorvidos forem transferidos na sua totalidade para o nível 5D_0 .

6.7. Transferência de energia

De acordo com o trabalho realizado por *R. Reinsfeld* e *C.K. Jørgensen* em vidros de óxidos, fosfatos e baseados em flúor contendo íons terras-raras [304], a eficiência da transferência de energia, η , entre elementos dadores, D , e o íon terra-rara, o elemento aceitador, A , pode ser calculada com base em diferentes parâmetros experimentais, nomeadamente através do tempo de vida e do rendimento quântico absoluto da emissão do íon elemento D na presença e ausência do elemento aceitador, e através dos espectros de emissão do íon A excitados com uma energia correspondente ao máximo de absorção do elemento D e do íon A (pag. 61 da Ref. 304). As equações seguintes sumariam as várias hipóteses propostas para a determinação de η :

$$\eta = \left[1 - \frac{\tau_D}{\tau_D^0} \right] \quad (6.15)$$

onde τ_D e τ_D^0 simbolizam, respectivamente, o tempo de vida do elemento D na presença e ausência do elemento aceitador [304];

$$\eta = \left[1 - \frac{E_A^D D_A}{E_A^A D_D} \right] \quad (6.16)$$

com E_A^D e E_A^A sendo, respectivamente, a emissão do aceitador excitada via estados do dador e via estados do aceitador. D_A e D_D representam a densidade óptica do dador e do aceitador, para uma energia de excitação correspondente ao respectivo máximo de absorção [304];

$$\eta = \left[1 - \frac{\phi_D}{\phi_D^0} \right] \quad (6.17)$$

onde ϕ_D e ϕ_D^0 identificam, respectivamente, o rendimento quântico absoluto da emissão do elemento D na presença e ausência do elemento aceitador [304].

No caso dos di-ureiasils modificados por iões Eu^{3+} , deparámo-nos com alguns problemas, no que diz respeito à correcta especificação de todos os parâmetros experimentais referidos anteriormente. Por um lado, os centros emissores da rede hospedeira são distintos (domínios siliciosos e grupos NH) e têm diferentes tempos de vida. Como vimos na Secção 6.5.1, o tempo de vida dos centros emissores da rede diminui, na presença de Eu^{3+} , para valores muito próximos dos limites de detecção experimental, sendo difícil de estimar a contribuição individual relativa de cada um para a transferência de energia, à temperatura ambiente. Por outro lado, as bandas de absorção dos centros dadores e do ião aceitador, sobrepõem-se e, mais uma vez, também não é possível especificar as densidades ópticas do elemento D e do ião A . Deste modo, as equações (6.15) e (6.16) não poderão ser aplicadas ao caso dos di-ureiasils modificados por Eu^{3+} . Podemos, porém, aplicar a expressão (6.17), uma vez que o rendimento quântico das redes hospedeiras, U(2000) e U(600), e dos híbridos incorporando Eu^{3+} foi determinado. Note-se que o valor de η assim determinado, corresponde a um valor médio, já que também neste caso, o rendimento quântico calculado corresponde à contribuição dos dois centros da rede, não sendo possível individualizar as contribuições dos domínios siliciosos e dos grupos

NH [141]. Já para os di-ureiasils modificados por íons Nd^{3+} é possível fazer essa individualização, usando, para tal, a expressão (6.15), uma vez que, a 14 K, foi possível a determinação experimental do tempo de vida dos centros emissores da rede [135].

Para o caso da incorporação de Eu^{3+} , o valor de η foi estimado para todos os híbridos das duas séries, onde se observou um decréscimo de ϕ , relativamente ao valor determinado para a respectiva matriz hospedeira. Ou seja, enquanto que para a série $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ a amostra com $n = 400$ é a única onde os processos de transferência de energia parecem não ser relevantes (facto claramente expresso pelo aumento de ϕ , face ao híbrido não dopado), na série $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ os mecanismos de transferência de energia são activados apenas para o di-ureiasil mais concentrado, $n = 20$. Nos di-ureiasils $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ η varia entre 27 % para $n = 200$ e 84 % para $n = 40$. O valor de η encontrado para série $\text{U}(600)_{20}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ é de 63 %. Estes resultados, calculados para o comprimento de onda de excitação de 395 nm, são independentes do comprimento de onda de excitação, na gama analisada (350-420 nm) [141].

As figuras 6.18 A e B ilustram esquematicamente os estados de transferência de carga, os níveis emissores da rede e os níveis intra- $4f^6$ do Eu^{3+} para os di-ureiasils $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ e $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

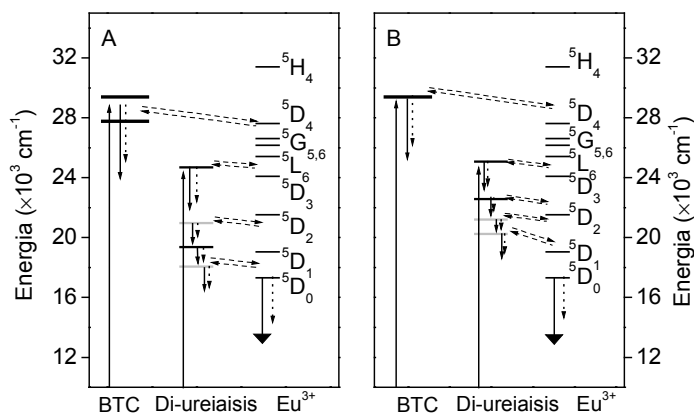


Figura 6.18 – Ilustração esquemática do diagrama de energia para os di-ureiasils

(A) $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $40 \leq n \leq 200$ e (B) $\text{U}(600)_{20}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. Para os níveis emissores da rede, os traços a preto e cinzento referem-se, respectivamente, aos domínios siliciosos e os grupos NH. As linhas a cheio e a pontilhado simbolizam, respectivamente, transições radiativas e não radiativas. As setas a tracejado representam caminhos possíveis para a transferência de energia entre os centros emissores da rede hospedeira e os estados de transferência de carga e os níveis intra- $4f^6$.

Para a BTC e para os níveis de energia correspondentes ao centros emissores da rede, o diagrama representa o limite energético mínimo e máximo, obtido para diferentes comprimentos de onda de excitação (330-420 nm) e para os di-ureiasils onde se observou transferência de energia [141].

A activação e desactivação dos processos de transferência de energia podem ser interpretados, tendo em atenção a coordenação local do ião Eu^{3+} , em função do comprimento da cadeia polimérica da matriz hospedeira e da concentração de sal incorporada. No caso dos di-ureiasils $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ o catião interage, em toda a gama de concentração entre $n = 400$ e $n = 40$, com os átomos de oxigénio dos grupos carbonilo das ligações por ponte de ureia que estão localizados junto dos centros emissores da rede, permitindo, assim, que a transferência de energia ocorra. Para a concentração de sal mais baixa, $n = 400$, os processos de transferência de energia são pouco importantes para a emissão global deste híbrido, já que não se observou um decréscimo do rendimento quântico da emissão. À medida que a concentração de sal aumenta de $n = 200$ até $n = 40$, existe um aumento do número de catiões coordenados aos átomos de oxigénio dos grupos carbonilo, o que significa que um maior número de centros emissores da rede participa nos processos de transferência de energia [141]. Deste modo, ocorre uma diminuição do rendimento quântico da emissão e o respectivo aumento da eficiência da transferência de energia. Pelo contrário, no caso dos di-ureiasils $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $200 \geq n \geq 40$, o catião está coordenado aos átomos de oxigénio das cadeias poliméricas, de tal modo que a distância entre os centros emissores da rede e o catião é suficientemente grande para não permitir a ocorrência de mecanismos de transferência significativos (ϕ dos híbridos modificados por triflato de európio é igual, dentro da margem de erro, ao valor calculado para a rede hospedeira). Porém, para o híbrido mais concentrado, $\text{U}(600)_{20}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, surge uma nova coordenação local para o Eu^{3+} , em paralelo com o ambiente local referido, envolvendo interacções com os átomos de oxigénio dos grupos carbonilo das pontes de ureia. Assim, a transferência de energia entre a rede hospedeira e o catião é activada, com a consequente diminuição do rendimento quântico da emissão [141].

Analiseemos em seguida, a eficiência dos processos de transferência de energia nos di-ureiasils modificados por íons Nd^{3+} . A eficiência destes processos foi calculada para todos os híbridos onde foi possível detectar experimentalmente o tempo de vida dos dois

centros emissores da rede, ou seja, para todas as concentrações com $n \geq 40$. A tabela 6.4 sumaria estes resultados para a eficiência da transferência de energia entre os catiões e os grupos NH, η_{NH} , e entre os catiões e os domínios siliciosos, η_{Si} [135].

Tabela 6.4 – Eficiência da transferência de energia Nd^{3+} -grupos NH, η_{NH} , e Nd^{3+} -domínios siliciosos, η_{Si} , para os di-ureiasils $\text{U}(\text{Y})_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $\text{Y} = 900$ e 2000 , $n = 100, 60$ e 40 . Sob o valor de n indica-se a respectiva percentagem de catiões, relativamente à massa total do híbrido.

	$\text{U}(2000)_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$			$\text{U}(900)_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$		
	$n = 100$	$n = 60$	$n = 40$	$n = 100$	$n = 60$	$n = 40$
	(2,1 %)	(3,4 %)	(4,7 %)	(1,5 %)	(2,4 %)	(3,4 %)
$\eta_{\text{NH}} (\%)$	39	51	70	16	69	83
$\eta_{\text{Si}} (\%)$	40	74	86	5	8	35

Tal como o referido para o caso dos di-ureiasils modificados por Eu^{3+} , a activação dos processos de transferência de energia é regulada pela coordenação local do ião. Assim, é fácil de explicar que em qualquer uma das duas séries e para qualquer concentração de iões Nd^{3+} , estes mecanismos estejam activos, pois à semelhança dos di-ureiasils $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $400 \geq n \geq 40$, os catiões Nd^{3+} estão preferencialmente coordenados aos átomos de oxigénio dos grupos carbonilo [135].

Para ambas as séries, a eficiência da transferência de energia, η_{NH} e η_{Si} , aumenta com o aumento da concentração, também, devido ao maior número de catiões coordenado próximo dos centros emissores da rede. É conveniente salientar que devido ao menor peso molecular do híbrido hospedeiro $\text{U}(900)$, em relação ao $\text{U}(2000)$, ainda que a concentração de sal expressa em termos de n seja a mesma em ambas as séries, a concentração de Nd^{3+} é superior no caso dos híbridos $\text{U}(2000)_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. Na tabela 6.4 indica-se sob o valor de n a respectiva percentagem de catiões, relativamente à massa total do híbrido.

Com o objectivo de verificar se estes processos de transferência de energia contribuem efectivamente para a luminescência dos iões Nd^{3+} na região do infravermelho, a variação da intensidade integrada da emissão nesta região foi comparada para dois comprimentos de onda de excitação, para todas as concentrações de ambas as séries: (i) 514,0 nm, ressonante com o nível intra- $4f^3$ ($^2\text{G}_{9/2}$) e (ii) 457,9 nm, não sendo ressonante com qualquer nível intra- $4f^3$, excitando preferencialmente os centros emissores da rede. Estes espectros foram apresentados na Secção 6.5.1.2. Para que fosse possível esta

comparação qualitativa as condições experimentais foram mantidas constantes para todos os espectros medidos. A figura 6.19 mostra a intensidade integrada medida a partir dos espectros de emissão detectados na região do infravermelho, para três concentrações de cada série, excitados a 514,0 e 457,9 nm.

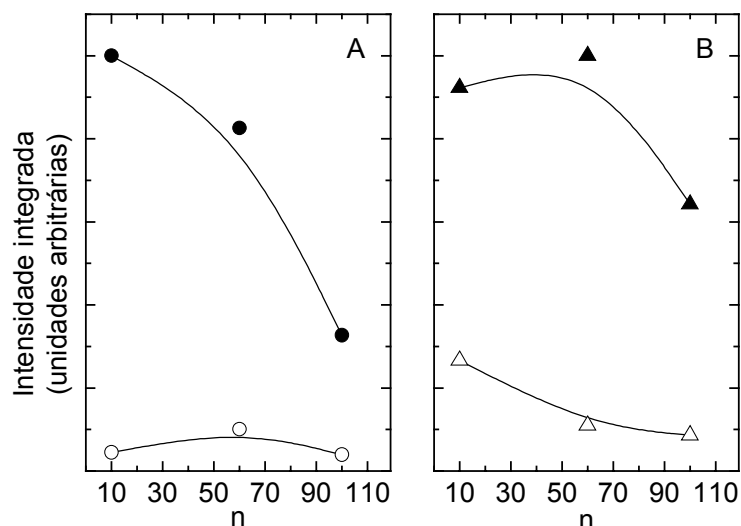


Figura 6.19 – Intensidade integrada das transições intra- $4f^3$, detectadas na região espectral do infravermelho para o comprimento de onda de excitação de 514,5 nm (○,△) e 457,9 nm (●,▲), respectivamente, para os di-ureasils (A) $U(2000)_nNd(CF_3SO_3)_3$ e (B) $U(900)_nNd(CF_3SO_3)_3$, com $n=10, 40$ e 100 . As linhas são guias visuais.

Para ambas as séries, a intensidade integrada depende do comprimento de onda de excitação, observando-se que o comprimento de excitação que favorece a excitação dos centros emissores da rede contribui para um aumento da intensidade de emissão dos íons Nd^{3+} na região do infravermelho. Os di-ureasils mostram-se, assim, uma rede hospedeira com capacidade de melhorar o desempenho óptico dos íons Nd^{3+} na região espectral do infravermelho [134,135].

Como nota final, podemos referir que o controlo da activação dos processos de transferência de energia através da alteração do ambiente de coordenação local do Eu^{3+} , ou seja, variando o peso molecular do polímero precursor ou a concentração de sal incorporada, permite-nos sintonizar a cor da emissão dentro do diagrama de cor CIE já discutido e apresentado (Secção 6.4.3). Estes processos de transferência de energia permitem-nos, agora, entender as variações observadas nos espectros de emissão entre a intensidade relativa da banda da matriz hospedeira e as linhas do ião. Um aumento da eficiência da transferência de energia, implica uma diminuição da intensidade proveniente

dos centros emissores da rede, favorecendo a emissão do íon. Por exemplo, se compararmos uma amostra onde os processos de energia estão inactivos como o híbrido $U(600)_{40}Eu(CF_3SO_3)_3$ com outro di-ureiasil onde tais processos são muito eficientes, $U(2000)_{40}Eu(CF_3SO_3)_3$, observamos que as coordenadas de cor deste último híbrido estão deslocadas para a região do vermelho do diagrama (Figura 6.15 B). Este facto é uma consequência directa da diminuição da intensidade relativa da banda azul-verde da rede, relativamente às riscas na região espectral do laranja-vermelho das transições intra- $4f^6$, devido à activação dos processos de transferência de energia discutidos nesta secção.

6.8. Primeira esfera de coordenação do catião Eu^{3+} nos di-ureiasils

Tendo em conta, os dados estruturais fornecidos pelas técnicas experimentais, descritas no Capítulo 3, a primeira esfera de coordenação do catião Eu^{3+} será discutida, seguidamente, em termos do número e do tipo de primeiros vizinhos. Estes dados estruturais vão ser completados com o cálculo do número de moléculas de água pertencentes à primeira esfera de coordenação. Todos estes resultados serão importantes na análise do grau de covalência da primeira esfera de coordenação do catião.

Vamos apresentar, em seguida, o tempo de vida do estado emissor 5D_0 , em função da concentração de Eu^{3+} , para ambas as séries, pois estes valores do tempo de vida vão ser importantes para a discussão seguinte, nomeadamente para o cálculo do número de moléculas de água pertencentes à primeira esfera de coordenação e na determinação da eficiência quântica desse nível.

6.8.1. Tempo de vida do estado emissor 5D_0

O tempo de vida do estado excitado 5D_0 , τ_{exp} , medido no intervalo de temperaturas entre 14 e 300 K, foi monitorizado para a linha mais intensa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A excitação usada corresponde ao valor que maximiza a intensidade de emissão do Eu^{3+} . Em toda a gama de temperaturas e para ambas as séries, as curvas de decaimento apresentam uma forma, aproximadamente, igual a uma exponencial simples (equação (4.1)), onde t_0

tem o valor de 0,08 ms. A figura 6.20 mostra, a título de exemplo, o decaimento medido a 14 K e 300 K para o xerogel $U(600)_{200}Eu(CF_3SO_3)_3$.

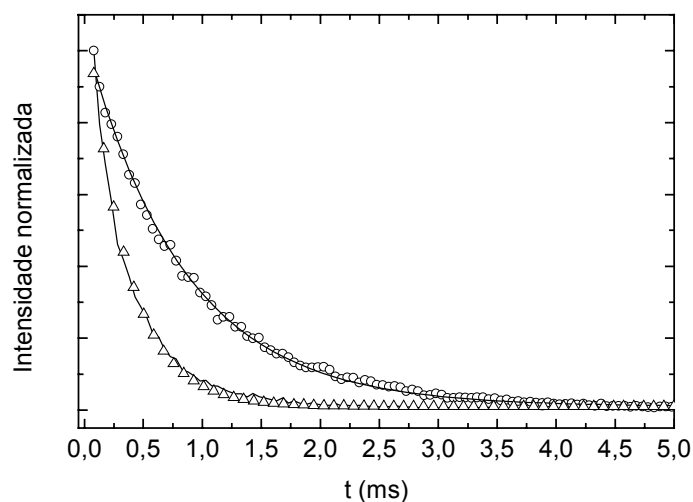


Figura 6.20 – Decaimento para o di-ureiasil $U(600)_{200}Eu(CF_3SO_3)_3$, medido a 300 K (Δ) e a 14 K (\circ), monitorizado a 613 nm, com um comprimento de onda de excitação de 365 nm. As linhas a cheio correspondem ao ajuste aos dados experimentais usando uma função do tipo exponencial simples (equação (4.1)).

O aumento da temperatura entre 14 e 300 K provoca uma diminuição do tempo de vida em, aproximadamente, 20-40 %, indicando que mecanismos de desactivação não radiativa são activados termicamente.

A tabela 6.5 mostra o tempo de vida, medido a 300 K, para as duas séries dos di-ureiasils, para toda a gama de concentrações. O tempo de vida do sal $Eu(CF_3SO_3)_3$ é $0,103 \pm 0,002$ ms.

Tabela 6.5 – Tempo de vida experimental, τ_{exp} (ms), medido a 300 K, para a série $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$, $400 \geq n \geq 40$ e $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$, $200 \geq n \geq 20$.

	n					
	20	40	60	80	200	400
$U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$	0,259	0,389	0,389	0,291	0,330	-
	$\pm 0,002$	$\pm 0,004$	$\pm 0,004$	$\pm 0,004$	$\pm 0,005$	
$U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$	-	0,192	0,222	0,278	0,333	0,417
		$\pm 0,004$	$\pm 0,005$	$\pm 0,004$	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$

A incorporação do sal $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ nas redes U(600) e U(2000) contribui, em qualquer dos casos e para qualquer concentração estudada, para um aumento do tempo de vida do estado excitado $^5\text{D}_0$. Para os di-ureiasils com maior comprimento de cadeia polimérica, τ decresce de $0,417 \pm 0,005$ ms para $0,192 \pm 0,002$ ms, com o aumento da concentração entre $n = 400$ e $n = 40$. Para a outra série de híbridos, τ é, aproximadamente, constante entre $n = 200$ e $n = 40$, diminuindo significativamente para as amostras $n = 20$ e $n = 80$.

6.8.2. Número de moléculas de água pertencentes à primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+}

Vários processos podem estar envolvidos na depopulação de um nível electrónico. Usualmente, após excitação regista-se um decaimento exponencial, caracterizado por uma taxa de decaimento experimental, $k_{\text{exp}} = \tau_{\text{exp}}^{-1}$, que engloba contribuições radiativas e não radiativas. No caso de níveis excitados de íons terras-raras é largamente conhecido que o acoplamento dos estados excitados com osciladores OH, estabelece um caminho usual de desexcitação não radiativa [315,316]. Vários trabalhos realizados envolvendo complexos de íons Tb^{3+} e Eu^{3+} mostraram que o tempo de vida observado, τ_{exp} , para o estado emissor destes catiões, respectivamente, $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_4$, aumenta em solução de água deuterada, D_2O , relativamente ao τ_{exp} medido em solução aquosa [315,316]. Este facto deve-se à maior proximidade energética entre os modos de vibração do oscilador O-H e alguns níveis intra- $4f^N$. Pelo contrário, a diferença de energia entre estes níveis e os modos de vibração O-D é superior à diferença energética referida no caso anterior, tornando aproximadamente nula a probabilidade de desexcitação. A figura 6.21 mostra a posição energética relativa destes níveis.

A eficiência da transferência de energia não radiativa, via osciladores O-H, aumenta com a diminuição entre a energia do estado excitado emissor e do nível mais energético do multiplete fundamental. Este hiato de energia, para o caso do íon Eu^{3+} , vale aproximadamente 12200 cm^{-1} , o que contribui para uma elevada taxa de transferência [315,316].

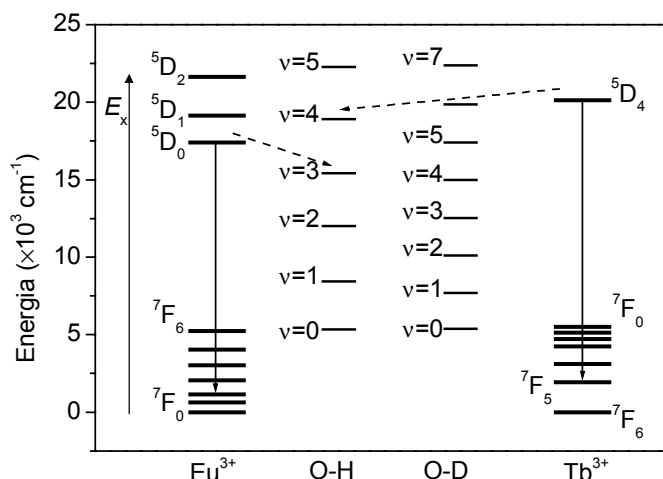


Figura 6.21 – Energia dos níveis electrónicos do Eu^{3+} , Tb^{3+} e dos modos vibracionais dos osciladores O-H e O-D. Após a excitação com uma energia E_x as transições radiativas (setas a cheio) competem com a depopulação do nível $^5\text{D}_0$ via acoplamento como o modo vibracional (setas a tracejado). Adaptado da Ref. 316.

De acordo com a Ref. 315, os osciladores O-H actuam de modo independente e a taxa de transferência não radiativa é directamente proporcional ao número de osciladores na primeira esfera. A taxa de decaimento experimental pode, então, ser escrita como a soma de três termos:

$$k_{\text{exp}} = \tau_{\text{exp}}^{-1} = \tau_{\text{rad}}^{-1} + \tau_{\text{nrad}}^{-1} + \tau_{\text{OH}}^{-1} \quad (6.18)$$

onde τ_{nrad}^{-1} representa a taxa de desexcitação não radiativa (k_{nrad}) que não envolve osciladores OH e τ_{OH}^{-1} simboliza essa mesma taxa, ou seja, é a taxa de transferência de energia para o multiplete vibracional dos osciladores O-H pertencentes à primeira esfera de coordenação do catião. Se os osciladores O-H forem substituídos por osciladores D-O os efeitos de desexcitação não radiativa via vibrações desta ligação serão muito pouco eficientes. Este facto, permitiu determinar o número de grupos OH na primeira esfera de coordenação, através da comparação entre resultados experimentais envolvendo soluções em H_2O e D_2O , de um conjunto de complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} . Para o caso do solvente ser D_2O há que considerar apenas os dois primeiros termos do segundo membro da

expressão (6.18), onde a pequena contribuição dada pelos grupos DO é incluída na taxa τ_{nr}^{-1} ($\tau_{\text{nr}}^{-1} = k_{\text{nr}}$).

Este método foi, também, aplicado a um conjunto de materiais em estado sólido, cuja estrutura local em torno do Eu^{3+} é previamente conhecida [315,316]. Estes complexos foram preparados em soluções de ambos os solventes e a diferença entre τ_{exp}^{-1} em H_2O e D_2O , foi analisada em função do número de moléculas de águas coordenadas ao catião, $n_{\text{H}_2\text{O}}$, (previamente conhecidas através de medidas de XRD, por exemplo), tendo-se observado a seguinte relação linear, para o caso de complexos de Eu^{3+} :

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{O}} &= 1,05 \times (\tau_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} - \tau_{\text{D}_2\text{O}}^{-1}) \\ &= 1,05 \times (\tau_{\text{exp}}^{-1} - \tau_{\text{rad}}^{-1}) = 1,05 \times (k_{\text{exp}} - k_{\text{rad}}) \end{aligned} \quad (6.19)$$

com uma incerteza de $\pm 0,5$ moléculas de água [315,316]. O parâmetro k_{rad} é determinado a partir da área integrada do espectro de luminescência, conforme explicado na Secção 6.4 (equação (6.13)).

6.8.2.1. Cálculo do número de moléculas de água de coordenação

O número de moléculas de H_2O , $n_{\text{H}_2\text{O}}$, foi calculado para ambas as séries de di-ureiasils, com excepção do híbrido $\text{U}(600)_{20}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, uma vez que para esta amostra existem duas coordenações locais distintas, cujo tempo de vida e espectro de emissão não foi possível individualizar. Estes resultados estão apresentados na tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Número de moléculas de H_2O calculado para os di-ureiasils $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $400 \leq n \leq 40$, e $\text{U}(600)_{20}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $200 \leq n \leq 40$.

	n				
	400	200	80	60	40
$\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	2,0	2,6	3,1	4,2	5,0
$\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	-	2,8	3,3	2,5	2,3

Os resultados evidenciam que a incorporação do sal nas duas redes di-ureiasils contribui para uma diminuição do número de moléculas de água coordenadas, que tem o valor de 10 no sal precursor. Para a matriz de menor peso molecular, o número de moléculas de H₂O é, aproximadamente, constante em toda a gama de concentração, enquanto que para os di-ureiasils do tipo U(2000)_nEu(CF₃SO₃)₃, com o aumento da concentração de n = 400 até n = 40, n_{H₂O} aumenta de 2,0 para 5,0.

6.8.3. Relação entre a energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e a primeira esfera de coordenação

A energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é, usualmente, relacionada com o efeito nefelauxético, que segundo *Jørgensen* [317-319], pode ser atribuído à influência das contribuições covalentes produzidas pelos ligandos na redução do potencial atractivo do Eu³⁺, causando uma diminuição dos parâmetros electrostáticos e de interacção spin-órbita, relativamente aos respectivos valores de ião livre. Variações energéticas nas transições de um dado ião, em função dos ligandos, é um fenómeno de que complexos envolvendo metais de transição são exemplos significativos. Nestes casos, alterações efectuadas na covalência e polarizabilidade dos ligandos, conduzem a uma redução muito elevada (em alguns casos, atinge 50 %) dos parâmetros de repulsão electrónica relativamente ao ião livre. No caso do Eu³⁺, onde o grau de covalência é muito menor, o efeito nefelauxético é menos intenso.

S.T. Frey e colaboradores reuniram um conjunto de 37 complexos de európio, para o qual se conhece a constituição da primeira esfera de coordenação e cujo número total de ligandos varia entre 7 e 11 [320]. Assim, o desvio para o vermelho da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, ΔE , observado para um conjunto de complexos envolvendo o ião Eu³⁺, relativamente ao seu valor calculado para o catião gasoso, foi relacionado com tal efeito nefelauxético, através da seguinte expressão fenomenológica:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left(E_{^5D_0 \rightarrow ^7F_0} \right)_{\text{complexo}} - \left(E_{^5D_0 \rightarrow ^7F_0} \right)_{\text{gasoso}} \\ &= C_N [n_1 \delta_1 + n_2 \delta_2 + \dots + n_j \delta_j] \end{aligned} \quad (6.20)$$

onde C_N representa o número total de ligandos, n_j simboliza o número de átomos do tipo j pertencentes à primeira esfera de coordenação e δ_j é um parâmetro a ajustar e que mede a tendência de um dado átomo do tipo j para estabelecer uma ligação covalente ao catião Eu^{3+} [320]. O valor de $\left(E_{5D_0 \rightarrow 7F_0}\right)_{\text{gasoso}}$ é igual a 17374 cm^{-1} , que corresponde ao valor calculado incluindo interações electrostáticas (repulsão interelectrónica) e spin-órbita [321]. Teoricamente, este deverá ser o valor máximo para a energia da transição $5D_0 \rightarrow 7F_0$, como tal os parâmetros atómicos δ_j deverão ser negativos, de tal modo que um átomo ao coordenar-se ao Eu^{3+} provoca uma diminuição da energia dessa transição, de acordo com o previsto pelo efeito nefalauxético. Com base nas energias da transição $5D_0 \rightarrow 7F_0$ e atendendo às características (número e tipo de ligandos) da primeira esfera de coordenação, os autores elaboraram a tabela 6.7 para os parâmetros δ_j , em função de C_N [320].

Tabela 6.7 – Número de coordenação, C_N , coeficiente de número de coordenação, C_N coef, e os parâmetros nefalauxéticos, δ_j , para 9 tipos de átomos*, com diferentes números de coordenação C_N . Adaptado da Ref. 320.

C_N	C_N coef	OT*	OE*	O*	NT*	OW*	Cl*	O β *	ON*	OH*
7	1,22	-21,0	-13,5	-19,2	-14,8	-12,7	-25,9	-17,0	-16,2	-14,2
8	1,06	-18,2	-11,8	-16,6	-12,8	-11,0	-22,5	-14,7	-14,1	-12,3
9	1,00	-17,2	-11,1	-15,7	-12,1	-10,4	-21,2	-13,9	-13,9	-11,6
10	0,95	-16,3	-10,5	-14,9	-11,5	-9,9	-20,1	-13,2	-12,6	-11,0
11	0,80	-13,8	-8,4	-12,6	-9,7	-8,3	-17,0	-11,1	-10,6	-9,3

* OT-oxigénio carregado do grupo carbonilo; OE-oxigénio do grupo éter; O-oxigénio carregado do grupo amida carbonilo; NT-azoto do grupo amina; OW-oxigénio de moléculas de água; Cl-íon cloro; O β -oxigénio do grupo β -dicetonato; ON-oxigénio do grupo nitrato; OH-oxigénio do grupo hidróxido [320].

Os resultados obtidos a partir da expressão (6.20) mostram que a capacidade para produzir o efeito nefalauxético em complexos de Eu^{3+} e, consequentemente, para reduzir a energia da transição $5D_0 \rightarrow 7F_0$ e a covalência das ligações formadas entre o catião e os seus primeiros vizinhos depende do número e das características particulares do ambiente químico.

Conforme apresenta a tabela 6.7, os parâmetros δ_j variam desde -21,1 para o Cl até -10,4 para átomos do tipo OW, indicando que cada espécie de átomos contribui com peso

diferente para a energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Com base nestes resultados, *Frey* e colaboradores ordenaram crescentemente os diferentes tipos de átomos, relativamente à sua capacidade para produzir efeito nefelauxético:

$$Cl > OT > O > O\beta > ON > NT > OH > OE > OW \quad (6.21)$$

Atendendo a que a electronegatividade destes átomos (Cl, N e O) varia no sentido inverso e que a covalência de uma dada ligação tende a aumentar com a diminuição da electronegatividade, os parâmetros δ_j medem a tendência para um átomo estabelecer uma ligação covalente [320]. Uma vez que se observou que tais parâmetros dependem não só do tipo de átomos como também do número total de ligandos na primeira esfera de coordenação há que introduzir um parâmetro de correcção, $(C_N \text{coef})$, já apresentado na tabela 6.7 (expressão (6.20)):

$$\Delta E = (C_N \text{coef}) \times C_N (n_1 \delta_1 + n_2 \delta_2 + \dots + n_j \delta_j) \quad (6.22)$$

Apesar da natureza fenomenológica das expressões (6.20) e (6.22), os resultados principais deste modelo empírico concordam com argumentos teóricos relacionados com o papel da covalência e da polarização induzidas por ambientes químicos diferentes. Em particular, é perfeitamente aceitável considerar que, tal como o modelo aponta, a coordenação do Eu^{3+} a diferentes tipos de ambientes baseados em átomos de oxigénio (por exemplo, átomos de oxigénio pertencentes a moléculas de água ou pertencentes a cadeias orgânicas de etileno ou a grupos carbonilo), tal como alterações no número total de ligandos provoque alterações no grau de covalência e polarização da primeira esfera de coordenação.

6.8.3.1. A primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} nos di-ureiasils

De acordo com o reportado para a coordenação local de catiões Eu^{3+} incorporados em polímeros do tipo PEO e PPO, o grupo de simetria é, aproximadamente, C_{2v} [322-324]. A mesma simetria local foi, também, referenciada para o sal EuCl_3 incorporado em

oligómeros de PEO [325]. Porém, para o caso dos di-ureiasils $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$, o levantamento da degenerescência em J do nível 7F_2 (4 componentes claramente expressas) e a forma larga da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ sugerem que a simetria dos catiões nestes híbridos possa ser superior a C_{2v} . Este facto pode estar relacionado com a coordenação aos átomos de oxigénio dos grupos carbonilo das pontes de ureia em vez da incorporação do sal ocorrer via átomos de oxigénio das cadeias poliméricas.

Para o caso em que a coordenação envolve os grupos carbonilo é conveniente exprimir a concentração de sal em termos do número de oxigénios destes grupos disponíveis para coordenação por íão Eu^{3+} . Note-se que o número de grupos carbonilo existente em cada híbrido é igual ao número de átomos de silício presente por cada íão Eu^{3+} (tabela 2.1). Representando a concentração de sal desta forma, o número de átomos de oxigénio de grupos carbonilo acessíveis para $n = 80$ corresponde a uma situação particular em que temos quatro átomos de oxigénio deste tipo disponíveis por cada catião Eu^{3+} incorporado. Para concentrações de sal superiores a $n = 20$, para a qual a razão entre o número de grupos carbonilo e catiões Eu^{3+} seria 1:1, todos os grupos carbonilo estão envolvidos na coordenação. Ainda que esteja fora do intervalo de concentração estudado neste trabalho, para concentrações superiores a $n = 20$ surge uma nova coordenação para os catiões envolvendo os átomos de oxigénio das cadeias poliméricas, juntamente com a coordenação em análise [137].

Atendendo ao número de vizinhos determinado experimentalmente por EXAFS, aos resultados de FTIR e de fotoluminescência (relativamente ao grupo de simetria) podemos simular a distribuição de cargas na primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} . Começamos tal análise para o $U(2000)_{80}Eu(CF_3SO_3)_3$. Os dados de FTIR sugerem que um dos três aniões triflato não participa na coordenação (anião livre) [134]. Os átomos de oxigénio dos restantes grupos terminais SO_3 do anião triflato estão ligados segundo uma configuração monodentada ou bidentada. Na configuração monodentada apenas um dos três átomos de oxigénio do grupo SO_3 participa na coordenação do catião, enquanto que na configuração bidentada existem dois átomos de oxigénio do grupo SO_3 pertencentes à primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} . Como para esta concentração de sal, $n = 80$, o número de primeiros vizinhos é, aproximadamente, 11 e existindo 4 grupos livres do tipo carbonilo por catião a primeira esfera de coordenação poderá ser composta por: 4 oxigénios do grupo carbonilo, 5 átomos de oxigénio de SO_3 dos aniões triflato (ou 4 se

considerarmos uma configuração monodentada) e 2 (ou 3) moléculas de água. Estas hipóteses foram verificadas, simulando a energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ através da expressão (6.22) e comparando o valor obtido com a energia dessa transição medida experimentalmente. Note-se, porém, que o cálculo de ΔE está restringido aos catiões Eu^{3+} , cuja primeira esfera de coordenação envolva apenas átomos de oxigénio do tipo reportado na tabela 6.7. Isto porque apenas para estes átomos são conhecidos os parâmetros que compõem a expressão (6.22). Uma vez que o parâmetro δ_j não foi especificado para o íon SO_3 , consideramos o valor referido para os átomos de oxigénio pertencentes ao grupo NO_3 . Tal aproximação é possível, pois a tendência do grupo SO_3 para se ligar covalentemente ao catião Eu^{3+} é considerada similar à observada para o grupo NO_3 . Considerando a proposta referida anteriormente para a constituição da primeira esfera de coordenação o desvio ΔE tem o valor de $-122,0 \text{ cm}^{-1}$ (ou de $-120,6 \text{ cm}^{-1}$ considerando a configuração monodentada). O primeiro valor coincide, dentro da incerteza reportada para os parâmetros δ_j e C_N ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$) com o desvio ΔE determinado experimentalmente ($\Delta E = 122,2 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$). Consideremos, ainda, o caso da primeira esfera de coordenação para as concentrações $n = 40$ e 60 . Vamos considerar 11 como sendo o valor do número total de primeiros vizinhos. Relembremos que para estas concentrações temos, respectivamente, 3 e 2 átomos de oxigénio de grupos carbonilo por catião Eu^{3+} e que o número de moléculas de água previsto na secção anterior, tabela 6.6, é igual a 4 ($n = 40$) e 5 ($n = 60$). O número total de primeiros vizinhos é completado até ao valor sugerido por EXAFS com átomos de oxigénio dos aniões SO_3 . O valor de ΔE calculado para estes dois casos é de, respectivamente, $-117,4 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ e $-114,8 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ que estão de acordo com os desvios ΔE calculados experimentalmente usando a energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, respectivamente $-120,7 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ e $-114,1 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ [137,138].

A diminuição do valor de ΔE com o aumento da concentração indica-nos que o covalência da primeira esfera de coordenação decresce com o aumento da concentração de sal incorporada. Tal deve-se à substituição de átomos de oxigénio do tipo carbonilo por moléculas de água, cujo parâmetro δ_j é inferior ao valor δ_j dos átomos de oxigénio de grupos carbonilo. O bom acordo entre a simulação da energia $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ através da expressão (6.22) com a energia medida experimentalmente, permite-nos verificar a

hipótese de que átomos de oxigénio pertencentes a grupos carbonilo são substituídos por átomos de oxigénio de moléculas de água.

Ainda que não seja possível simular a primeira esfera de coordenação para a série de híbridos $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$, podemos afirmar, com base na discussão apresentada nesta secção, que os catiões estão sujeitos a uma ambiente menos covalente. Esta afirmação tem por base o facto de neste caso os átomos de oxigénio serem provenientes das cadeias poliméricas e não de grupos carbonilo. Os átomos de oxigénio do tipo éter são caracterizados por um parâmetro δ_j inferior ao valor deste parâmetro para os átomos de oxigénio do tipo carbonilo. Isto está de acordo com os resultados obtidos através da análise dos espectros de excitação (Secção 6.5.2), como veremos em seguida.

6.8.3.2. Cálculo dos parâmetros Ω_λ

Os parâmetros Ω_2 e Ω_4 foram calculados tendo por base, respectivamente, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$. O parâmetro Ω_6 não foi determinado porque a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não foi detectada experimentalmente, evidenciando a pouca importância deste parâmetro para os materiais em análise. A intensidade I , descrita pela expressão (6.12), foi directamente relacionada com a intensidade integrada do espectro de emissão relativo a ambas as transições. Como já foi referido, devido ao carácter dipolar magnético da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, ela é usada com referência, considerando-se o valor de 50 s^{-1} para o respectivo coeficiente de emissão espontânea de *Einstein*, A_{0-1} [106,298]. Para o índice de refacção n foi utilizado o valor médio de 1,5 [302,326]. Este valor é muito próximo do valor medido para outros híbridos orgânicos-inorgânicos semelhantes aos di-ureiasils [77]. Os elementos de matriz reduzidos necessários foram retirados da Ref. 327.

Em resumo, as equações utilizadas no cálculo dos coeficientes de emissão espontânea de *Einstein*, A_{0-2} e A_{0-4} , são, respectivamente, dadas por:

$$\frac{(h\omega_{0-2})A_{0-2}}{(h\omega_{0-1})A_{0-1}} = \frac{S_{0-2}}{S_{0-1}} \quad (6.23)$$

e

$$\frac{(h\omega_{0-4})A_{0-4}}{(h\omega_{0-1})A_{0-1}} = \frac{S_{0-4}}{S_{0-1}} \quad (6.24)$$

onde $(h\omega_{0-j})$ e (S_{0-j}) , $j = 1, 2$ e 4 , representam, respectivamente, a energia do centro de gravidade e a intensidade das curvas de emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,4}$. Finalmente, o cálculo de Ω_2 e Ω_4 é feito, respectivamente, a partir das seguintes duas expressões:

$$A_{0-2} = \left\langle ^5D_0 \left\| U^{(2)} \right\| ^7F_2 \right\rangle^2 (h\omega_{0-2})^3 \frac{n(n^2+2)^2}{9} \Omega_2 \quad (6.25)$$

e

$$A_{0-4} = \left\langle ^5D_0 \left\| U^{(4)} \right\| ^7F_4 \right\rangle^2 (h\omega_{0-4})^3 \frac{n(n^2+2)^2}{9} \Omega_4 \quad (6.26)$$

onde os elementos de matriz reduzidos $\left\langle ^5D_0 \left\| U^{(2)} \right\| ^7F_2 \right\rangle^2$ e $\left\langle ^5D_0 \left\| U^{(4)} \right\| ^7F_4 \right\rangle^2$ valem, respectivamente, 0,0032 e 0,0023 [327].

A tabela 6.8 mostra o valor dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 para ambas as séries de diureiasils modificados por Eu^{3+} .

Tabela 6.8 - Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 [10^{-20} cm^2] calculados para os híbridos $\text{U}(\text{Y})_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$,
 $\text{Y} = 2000, 400 \leq n \leq 40$ e $\text{Y} = 600, 200 \leq n \leq 20$.

		n					
		400	200	80	60	40	20
$\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	Ω_2	10,9	10,4	11,8	9,6	8,1	-
	Ω_4	8,6	8,4	12,2	9,7	8,4	-
$\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	Ω_2	-	6,5	7,1	5,6	7,6	8,8
	Ω_4	-	4,6	6,6	4,1	4,3	5,0

A série baseada no híbrido de maior comprimento de cadeia polimérica, apresenta valores superiores de Ω_2 e Ω_4 , em toda a gama de concentração, relativamente à série $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. Os valores relativamente altos dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 , indicam que

o ambiente local em torno do Eu^{3+} é altamente polarizável. Esta conclusão deriva de teoricamente se ter demonstrado que, por exemplo, a variação de uma ordem de grandeza na polarizabilidade dos ligandos induz uma variação nos parâmetros Ω_2 e Ω_4 de duas ordens de grandeza [304]. A tabela 6.8 mostra que para a série $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, um aumento da concentração de Eu^{3+} resulta na diminuição do parâmetro Ω_2 , excepto para a amostra com $n = 80$ cujo parâmetro de intensidade atinge o maior valor, relativamente aos restantes híbridos. Para a série $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, observa-se um aumento de ambos os parâmetros de intensidade com o aumento da concentração de $n = 200$ para $n = 80$. Para $n = 60$, Ω_2 e Ω_4 atingem os valores mínimos, em toda a série, aumentando em seguida com o aumento da concentração até $n = 20$.

6.8.4. Covalência do ião Eu^{3+} na primeira esfera de coordenação

A análise do grau de covalência experimentado pelo catião Eu^{3+} será feita tendo por base as duas secções anteriores e a energia da BTC observada nos espectros de excitação monitorizados em torno da emissão do Eu^{3+} (Secção 6.5.2).

Conforme foi sugerido por *Frey e Horrocks* [320], o tipo e número total de primeiros vizinhos determina a covalência na primeira esfera coordenação. Uma vez que para o caso dos di-ureiasils de maior peso molecular a coordenação ocorre preferencialmente via átomos de oxigénio do tipo carbonilo e para os di-ureiasils de menor comprimento de cadeia polimérica a coordenação envolve os átomos de oxigénio das cadeias poliméricas, segundo a Ref. 320, o catião Eu^{3+} , nestes últimos híbridos, experimenta um ambiente menos covalente. De facto, também, o valor dos parâmetros Ω_2 (superiores para os di-ureiasils $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, relativamente aos híbridos $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$) sugerem, de modo independente, um ambiente mais covalente para a série baseada no $\text{U}(2000)$.

Analisemos, de seguida, a variação da covalência na primeira esfera de coordenação com o aumento da concentração. Para os di-ureiasils $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, observamos um valor máximo para a covalência para $n = 80$ (Ω_2 tem o maior valor da tabela 6.8). Este facto pode ser relacionado com a presença do número máximo de oxigénios do tipo carbonilo para esta concentração (4 átomos do grupo CO). Com o aumento do número de catiões Eu^{3+} incorporados, átomos de oxigénio deste grupo vão

sendo substituídos por átomos de oxigénio de outro tipo, nomeadamente por átomos de oxigénio pertencentes a moléculas de água. Dada a menor tendência destes últimos átomos para formarem ligações covalentes [320], a covalência global da primeira esfera de coordenação, medida pelo valor dos parâmetros Ω_2 diminui com o aumento da concentração.

Uma análise detalhada do grau de covalência experimentado pelo catião na série $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, é mais difícil de ser feita. Isto porque não sendo conhecido o número total de primeiros vizinhos ficamos impedidos de simular a constituição da primeira esfera, à semelhança do executado para a outra série de di-ureiasils. Porém, algumas conclusões podem ser retiradas das secções anteriores. O valor máximo do parâmetro Ω_2 ocorre para a concentração $n = 20$, onde o catião Eu^{3+} tem dois lugares de coordenação distintos, sendo que uma coordenação envolve átomos de oxigénio das cadeias poliméricas e a outra está relacionada com átomos de oxigénio dos grupos carbonilo. Neste caso, temos duas esferas de coordenação a contribuir para o parâmetro Ω_2 o que, naturalmente, aumenta face aos restantes di-ureiasils onde este parâmetro mede apenas uma contribuição. As pequenas oscilações do parâmetro Ω_2 para $n > 20$, indicam variações pouco significativas na covalência da primeira esfera de coordenação.

Este último facto é, também, evidenciado pela energia da BTC medida nos espectros de excitação detectados em torno da emissão do catião. De acordo com o discutido na análise dos espectros de excitação (Secção 6.5.2), a diminuição da energia da BTC está relacionada com a diminuição da carga efectiva do catião, ou seja, com o aumento da covalência da primeira esfera. Contrariamente à energia da BTC no caso dos híbridos de maior peso molecular, a posição energética desta banda não depende da concentração, reforçando a conclusão anterior. A energia da BTC serve-nos ainda para corroborar duas afirmações anteriores: (i) a energia da BTC nos di-ureiasils do tipo $\text{U}(600)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $200 \leq n \leq 20$, é superior à energia das BTC associadas aos híbridos $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $400 \leq n \leq 40$, ou seja, a primeira esfera de coordenação é mais covalente para estes últimos materiais; (ii) para a série $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, a energia da BTC tem um valor mínimo para $n = 80$, ou seja, neste di-ureiasil o catião tem a esfera de coordenação mais covalente.

6.9. Eficiência quântica da emissão do nível 5D_0

A eficiência quântica da emissão do nível 5D_0 , q , pode ser estimada considerando que apenas processos radiativos e não radiativos estão envolvidos na depopulação do estado referido. Assim, q pode ser determinado a partir da expressão:

$$q = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + k_{\text{nrad}}} \quad (6.27)$$

k_{rad} pode ser determinada à custa da expressão (6.13) e k_{nrad} é calculado a partir de medidas de decaimento, considerando que a taxa de decaimento experimental, k_{exp} , é dada por:

$$k_{\text{exp}} = \tau_{\text{exp}}^{-1} = k_{\text{rad}} + k_{\text{nrad}} \quad (6.28)$$

O parâmetro q foi determinado para todos os di-ureiasils, exceptuando-se o híbrido mais concentrado baseado na matriz de menor comprimento de cadeia, $\text{U}(600)_{20}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ porque para esta concentração de sal existem dois ambientes locais distintos para o íon Eu^{3+} . Tal facto, não nos permite individualizar as contribuições de cada ambiente para o espectro de emissão e, também, para as medidas de tempos de vida. A tabela 6.9 sumaria os resultados de q para ambas as séries de di-ureiasils e para o sal precursor. Na tabela 6.9 apresentam-se, também, o valor de k_{exp} , k_{rad} e k_{nrad} . O valor calculado para estes parâmetros no caso do sal precursor é de, respectivamente $9,7 \text{ ms}^{-1}$, $0,2 \text{ ms}^{-1}$ e $9,5 \text{ ms}^{-1}$, apresentando um valor de q igual a 1,7 %.

O tempo de vida experimental do nível 5D_0 é maior nos híbridos do que no sal precursor, fundamentalmente devido à diminuição da componente não radiativa. Como tal, a incorporação do íon na matriz hospedeira contribui para uma diminuição dos canais não radiativos. Tal deve-se, essencialmente, à diminuição do número de moléculas de H_2O coordenadas, induzida pela coordenação do sal (Secção 6.8.2).

Tabela 6.9 – Eficiência quântica do nível 5D_0 , q (%), calculada para os híbridos $U(Y)_nEu(CF_3SO_3)_3$, $Y = 2000$, $400 \leq n \leq 40$, e $Y = 600$, $200 \leq n \leq 40$. k_{exp} , k_{rad} e k_{nrad} , (ms^{-1}) são, também, apresentados.

		n				
		400	200	80	60	40
$U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$	q	21,5	16,6	16,5	10,8	8,3
	k_{exp}	2,4	3,0	3,6	4,5	5,2
	k_{rad}	0,5	0,5	0,6	0,5	0,4
	k_{nrad}	1,9	2,5	3,0	4,0	4,8
	q	-	12,6	8,3	10,5	14,2
$U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$	k_{exp}	-	3,0	3,4	2,6	2,6
	k_{rad}	-	0,4	0,3	0,3	0,4
	k_{nrad}	-	2,7	3,2	2,4	2,2
	q	-	12,6	8,3	10,5	14,2

Para os híbridos com maior comprimento de cadeia, k_{exp} aumenta com o aumento da concentração de sal, principalmente devido ao aumento de k_{nrad} . Para a outra série de híbridos, não se observa a mesma tendência para a variação das probabilidades de decaimento com o aumento da concentração de sal. Para estes materiais, podemos dizer que k_{exp} , k_{rad} e k_{nrad} se mantêm aproximadamente constantes em toda a gama.

Com base na evolução dos parâmetros apresentados na tabela 6.9, para a série $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$, podemos sugerir que quando o sal é incorporado na matriz híbrida, algumas moléculas de águas pertencentes à primeira esfera de coordenação do catião Eu^{3+} são substituídas por átomos de oxigénios do grupo carbonilo dos grupos ureia e/ou oxigénios terminais do anião SO_3 . Com o aumento da concentração desde $n = 400$ até $n = 40$, a taxa de decaimento experimental aumenta, como consequência do aumento dos canais de desexcitação não radiativos. Este comportamento, igualmente observado por outros autores em híbridos similares [106], pode estar relacionado com o aumento gradual do número de moléculas de água presentes na primeira esfera de coordenação. Neste tipo de híbridos, o catião coordena-se a átomos de oxigénio do grupo carbonilo, oxigénios terminais do anião SO_3 e moléculas de água. O número de grupos carbonilo disponíveis diminui com o aumento da concentração de Eu^{3+} , tal que por cada catião existem, respectivamente 4 e 2 grupos livres para $n = 80$ e 40. Assim, atendendo ao número de coordenação discutido na Secção 3.3, os grupos carbonilo são, possivelmente, substituídos

por moléculas de água. Esta sugestão é igualmente corroborada pelo desvio para o vermelho na energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (Secção 6.8.3.1).

Para a série $U(600)_nEu(CF_3SO_3)_3$, observa-se que diminuindo a concentração entre $n = 40$ e $n = 80$ q diminui devido ao aumento da probabilidade de decaimento não radiativo. Entre $n = 80$ e $n = 200$ k_{nr} aumenta, contribuindo para um incremento de q .

Capítulo 7

Conclusões

7.1. Conclusões acerca do trabalho realizado

Uma vez que ao longo dos capítulos desta tese as conclusões foram sendo apresentadas em conjunto com os resultados experimentais e a respectiva discussão, estas serão apresentadas de forma breve neste capítulo.

O interesse dos híbridos orgânicos-inorgânicos está basicamente associado com as extraordinárias implicações envolvendo a síntese de materiais multifuncionais avançados, formados pela mistura, num só material a uma escala nanométrica, de componentes orgânicos, inorgânicos e, em alguns casos, também, biológicos. A sinergia desta combinação e o contributo particular das interfaces abre novas direcções e perspectivas na área da ciência de materiais e tecnologias relacionadas, com implicações especiais no processamento de novos materiais avançados multifuncionais com propriedades inovadoras. O processamento de tais híbridos requer métodos de síntese que envolvam baixas temperaturas ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). O método sol-gel oferece a flexibilidade necessária para a implementação de estratégias de síntese, como base para o processamento de materiais híbridos para aplicações fotónicas, tirando partido do conceito de híbrido. Tal é ilustrado, por exemplo, pelo surgimento recente de estruturas híbridas mesoscópicas processadas a

uma escala molecular ou nanométrica, de modo a responder a requerimentos específicos de uma variedade de aplicações usadas em comunicações ópticas [44].

A emissão intensa e eficiente (rendimento quântico máximo, $\phi_{\text{max}} \approx 20\%$), obtida à temperatura ambiente, para os híbridos funcionalizados via o grupo amina, denominados di-ureiasils e di-uretanosils, descritos nesta tese são mais um exemplo que as vantagens da combinação de duas componentes num único material se estendem para além da contribuição individual de cada uma. As características globais destes nanocompósitos são determinadas pela convolução de numa emissão, cujos mecanismos de recombinação são caracterizados por uma escala temporal da ordem de 10^{-1} s para temperaturas inferiores a 220 K, originada nos grupos NH das pontes de ureia ou uretano com recombinações electrão-lacuna, cuja escala temporal é de 10^{-3} s para temperaturas inferiores a 220 K, que ocorrem nos domínios siliciosos. Para além disso, observa-se uma forte dependência dos respectivos tempos de vida com o aumento da temperatura desde 200-220 K até à temperatura ambiente: o tempo de vida da emissão mais longa, por exemplo, decresce abruptamente para, aproximadamente, 10^{-8} s. Além do mais, a capacidade para sintonizar a cor da emissão ao longo do diagrama de cromaticidade é facilmente conseguida utilizando tanto a via química - através do controlo do peso molecular e tipo de ligação entre o componente orgânico e inorgânico - como física - variação da temperatura ou do comprimento de onda de excitação. Esta é uma característica inovadora que enfatiza o potencial tecnológico destes materiais para o uso em aplicações fotónicas compatíveis com a tecnologia do silício, onde a sintonia fina da cor da emissão é exigida. Com base em resultados experimentais foi possível demonstrar que ambas as emissões são mediadas por pares dador-aceitador. O mecanismo de transferência protónica induzida foi sugerido como estando subjacente à emissão associada aos grupos NH. Para as recombinações electrão-lacuna que ocorrem nos domínios siliciosos foi desenvolvido um modelo que prevê que esta emissão é mediada por transições envolvendo estados electrónicos localizados.

Os di-ureiasils modificados por triflato de európio acrescentaram à luminescência da rede a componente de emissão dos catiões caracterizada por riscas estreitas e finas na região espectral do vermelho e com elevada pureza de cor. Deste modo, a emissão dos di-ureiasils abrange toda a região do visível. A eficiência da emissão do catião incorporado na matriz híbrida foi aumentada face ao sal precursor, como resultado da diminuição do número de moléculas de água coordenadas ao catião. A dopagem dos di-ureiasils com Eu^{3+}

evidenciou que o tipo da ligação química que se estabelece entre os dois componentes, orgânico e inorgânico tem um contributo importante para as propriedades ópticas, pois o grupo químico que estabelece a ligação entre elas contribui, em determinadas circunstâncias, para a coordenação do Eu^{3+} .

Os di-ureiasils modificados por triflato de neodímio apresentam luminescência na região do visível, associada aos centros emissores da rede hospedeira, e na região do infravermelho, resultante das transições características do Nd^{3+} , $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2,11/2,9/2}$. A observação da luminescência associada ao catião tem sido pouco reportada em matrizes híbridas, devido à existência de canais de desexcitação não radiativa do estado excitado emissor destes íons. A observação de emissões intra- $4f^3$ à temperatura ambiente e para quantidades elevadas de sal, mostra que as redes híbridas do tipo di-ureiasil contribuem para uma diminuição desses canais de desexcitação, apesar da sua elevada capacidade de incorporação de cátions terras-raras (neste caso, 1,5 a 12,0 % da massa total de híbrido). Mais ainda não existem evidências de interações significativas entre cátions, mesmo para as concentrações de sal mais elevadas.

Foi demonstrado que os mecanismos de transferência de energia que ocorrem entre a rede hospedeira e os cátions Eu^{3+} têm origem em dois processos distintos e independentes: banda de transferência de carga e centros emissores da rede (grupos NH e domínios siliciosos). Estes últimos processos de transferência de energia (e consequentemente o rendimento quântico absoluto da emissão) são, também, observados para os híbridos modificados por Nd^{3+} , estando fortemente dependentes da coordenação local do catião. Nos di-ureiasils, onde os íons interagem predominante com os átomos de oxigénio dos grupos carbonilo das pontes de ureia (localizados junto dos centros emissores) os processos de transferência de energia estão activos. No caso em que os cátions se coordenam aos átomos de oxigénio das cadeias poliméricas (mais afastados dos centros emissores da rede) os mecanismos de transferência estão inactivos.

Os di-ureiasils modificados por Eu^{3+} são fósforos emissores de multi-comprimentos de onda, onde os processos de transferência de energia determinam a cor da emissão. Note-se que para os híbridos onde se observa uma eficiente transferência de energia a emissão laranja-vermelha do catião é favorecida. Variando a concentração incorporada de sal ou o comprimento de cadeia polimérica é possível variar a intensidade relativa entre a emissão

do catião e da rede, sintonizando a emissão desde o vermelho até ao quadrante azul-verde do diagrama de cromaticidade.

Nos di-ureiasils modificados por Nd^{3+} foi demonstrado que os processos de transferência de energia favorecem a emissão do catião no infravermelho.

7.2. Sugestões de trabalho futuro

A expectativa criada pelos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos como materiais avançados, multifuncionais com estruturas controladas desenhadas à escala nanométrica para aplicação em fotónica requer, num futuro próximo, a realização e o desenvolvimento contínuo de um determinado número de tarefas:

- i. Melhoria das propriedades da matriz híbrida: estabilidade mecânica, transparência, condutividade térmica e redução das perdas ópticas não radiativas.
- ii. Melhoria das características dos centros luminescentes a incorporar: estabilidade térmica, química e óptica (e.g. sobre exposição prolongada à radiação UV).
- iii. Melhoria do controlo das interações: entre o componente orgânico e inorgânico e entre a matriz hospedeira e o centro luminescente incorporado.
- iv. Incorporação em redes híbridas do tipo dos xerogeis aqui estudados de outros catiões terras-raras, afim de melhorar as suas propriedades de emissão, nomeadamente, na região espectral do infravermelho (túlio e érbio) e na região espectral do visível (térbio, túlio, érbio).

No seguimento do trabalho apresentado nesta tese, podemos concretizar alguns dos pontos anterior, tomando como exemplo os híbridos orgânicos-inorgânicos do tipo di-ureiasil e di-uretanosil. Relativamente à melhoria das propriedades ópticas dos híbridos orgânicos-inorgânicos como emissores de luz branca, o desenvolvimento destes materiais deverá encontrar um compromisso entre o tamanho das cadeias poliméricas e o tipo de ligações que se formam entre elas, de modo a facilitar o mecanismo de transferência protónica induzida responsável pela banda de emissão na região do azul. O

prosseguimentos dos estudos baseados na técnica de EPR podem fornecer dados relevantes para o esclarecimento da origem química associada aos pares dador-aceitador presentes nos domínios siliciosos e responsáveis pela componente violeta da emissão.

Quanto ao tipo de centros luminescentes a incorporar, um trabalho futuro poderia incidir sobre a incorporação de sais precursores com propriedades de partida superiores às do triflato de európio, nomeadamente, uma escolha adequada do anião tendo em vista uma melhoria do efeito antena. Hoje, são conhecidos sais de Eu^{3+} altamente eficientes (60-90 %) envolvendo, por exemplo, ligantes do tipo β -dicetonatos. A luminescência destes complexos revelou-se, porém, facilmente degradável sobre a exposição prolongada à radiação UV. Assim, um trabalho futuro poderia incluir a dopagem de híbridos orgânicos-inorgânicos estudando o papel da matriz na estabilização fotónica destes complexos.

Como se mostrou nesta tese, o tipo de ligação entre o componente orgânico e inorgânico, determina o rendimento quântico da emissão, sendo que as ligações por ponte de uretano são mais eficientes do que as ligações por ponte de ureia. A clarificação deste ponto relativamente ao mecanismo físico responsável pelo aumento de tal eficiência parece-nos essencial para uma melhoria do desempenho óptico dos híbridos como fósforos. O peso molecular da cadeia polimérica determina, também, a eficiência da emissão, de tal modo que ficou demonstrada a necessidade da síntese de novos materiais encontrar um compromisso entre o comprimento da cadeia orgânica e a estabilidade, força e flexibilidade das ligações entre os diferentes componentes do híbrido. Dado o envolvimento do grupo de ligação entre as duas fases na coordenação do catião, um estudo similar ao realizado para os di-ureiasils modificados por triflato de európio deveria ser conduzindo envolvendo o híbrido di-uretanosil.

Os resultados de luminescência apresentados para o neodímio são promissores, na medida em que a emissão na região espectral do infravermelho, usualmente, não é detectada quando o catião é incorporado em matrizes híbridas. Assim, num trabalho futuro, as propriedades nesta região espectral deste e outros catiões terras-raras (e.g. térbio, túlio, érbio) poderia ser aplicada no desenvolvimento e caracterização de materiais para aplicações fotónicas.

Bibliografia

- [1] H. Schmidt, A. Kaiser, H. Patzelt e H. Sholze, J. Phys. Colloq. **C9**, 275 (1982).
- [2] D. Avnir, D. Levy e R. Reisfeld, J. Phys. Chem. **88**, 5956 (1984).
- [3] G. L. Wilkes, B. Orlor e H. Huang, Polym. Prepr. **26**, 300 (1985).
- [4] H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids **73**, 681 (1985).
- [5] J. Livage, M. Henry e C. Sanchez, Prog. Solid State Chem. **18**, 259 (1988).
- [6] C. J. Brinker e G. W. Scherer, *Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA, (1990).
- [7] A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto e Y. Imai, J. Mater. Chem. **2**, 679 (1992).
- [8] Y. Chujo e T. Saegusa, Adv. Polym. Sci. **100**, 11 (1992).
- [9] B. Novak, Adv. Mater. **5**, 422 (1993).
- [10] *Proceedings of the First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials*, editado por C. Sanchez e F. Ribot, Special issue of New J. Chem. **18** (1994).
- [11] C. Sanchez e F. Ribot, New J. Chem. **18**, 1007 (1994).
- [12] U. Schubert e N. Hüsing, A. Lorenz, Chem. Mater. **7**, 2010 (1995).
- [13] D. A. Loy e K. J. Shea, Chem. Rev. **95**, 1431 (1995).
- [14] J. Wen e G.L. Wikes, Chem. Mat. **8**, 1667 (1996).
- [15] P. Judeinstein e C. Sanchez, J. Mater. Chem. **6**, 511 (1996).
- [16] R. J. P. Corriu e D. Leclercq, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **35**, 1420 (1996).
- [17] C. Sanchez, F. Ribot e B. Lebeau, J. Mater. Chem. **9**, 35 (1999).
- [18] S. I. Stupp e P. V. Braun, Science **277**, 1242 (1999).
- [19] P. V. Braun, P. Osenar, V. Tohver, S. B. Kennedy e S. I. Stupp, J. Am. Chem. Soc. **121**, 7302 (1999).

-
- [20] *Better Ceramics Through Chemistry VI*, editado por A. K. Cheetham, C. J. Brinker, M. L. Macartney, C. Sanchez, D. W. Schaefer e G. L. Wilkes, Materials Research Society Series, Pittsburgh PA **346** (1994).
- [21] *Better Ceramics Through Chemistry VII: Organic/Inorganic Hybrid Materials*, editado por B. K. Coltrain, C. Sanchez, D. W. Schaefer e G. L. Wilkes, Materials Research Society Series, Pittsburgh PA **435** (1996).
- [22] *Hybrid Materials*, editado por R. Laine, C. Sanchez, C. J. Brinker e E. Gianellis, Materials Research Society Series, Pittsburgh, PA **519** (1998).
- [23] *Organic/Inorganic Hybrid Materials II*, editado por L. C. Klein, L. F. Francis, M. R. De Guire e J. E. Mark, Materials Research Society Series, Pittsburgh, PA **576** (1999).
- [24] *Organic/Inorganic Hybrid Materials-2000*, editado por R. M. Laine, C. Sanchez, C. J. Brinker e E. Gianellis, Materials Research Society Series, Pittsburgh, PA **628** (2000).
- [25] *Sol-Gel Optics I*, editado por J. D. Mackenzie e D. R. Ulrich, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **1328** (1990).
- [26] *Sol-Gel Optics II*, editado por J. D. Mackenzie, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **1758** (1992).
- [27] *Sol-Gel Optics III*, editado por J. D. Mackenzie, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **2288** (1994).
- [28] *Seventh International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels*, Special issue of J. Sol-Gel Sci. Tech. **2** (1994).
- [29] D. Avnir, S. Braun, O. Lev, D. Levy e M. Ottolenghi, em *Sol-Gel Optics, Processing and Applications* editado por L. Klein, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands 539 (1994).
- [30] *Hybrid Organic-Inorganic Materials*, editado por L. L. Klein e C. Sanchez, Special issue of J. Sol-Gel Sci. Tech. **5** (1995).
- [31] *Hybrid Organic-Inorganic Composites*, editado por J. E. Mark, ACS Series, Washington DC **585** (1995).
- [32] D. Avnir, Acc. Chem. Res. **28**, 328 (1995).
- [33] *Sol-Gel Optics IV, J.D. Mackenzie*, editado por SPIE – The International Society of Optical Engineering – Series, Bellingham, WA **3136** (1997).
-

- [34] *Organic-Inorganic Hybrids for Photonics*, editado por L. Hubert e S. I. Najafi, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **3469** (1998).
- [35] K. Moller e T Bein, Chem. Mater. **10**, 2950 (1998).
- [36] B. Lebeau e C. Sanchez, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **4**, 11 (1999).
- [37] *Sol-Gel Optics V*, editado por B. S. Dunn, E. J. A. Pope, H. K. Schmidt e M. Yamane, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **3943** (2000).
- [38] C. Sanchez e B. Lebeau, em Hybrid Organic-Inorganic Materials, editado por D. A. Loy, Materials Research Society Bull. **26**, 377 (2001).
- [39] P. Gomez-Romero, Adv. Mater. **13**, 163 (2001).
- [40] A. Stein, B. J. Melde e R. C. Schroden, Adv. Mater. **12**, 1403 (2000).
- [41] G. Férey, Chem. Mater. **13**, 3084 (2001).
- [42] B. J. Scott, G. Wirnsberger e G. D. Stucky, Chem. Mater. **13**, 3140 (2001).
- [43] Y. Chujo e R. Tamaki, em *Hybrid Organic-Inorganic Materials*, editado por D. A. Loy, Materials Research Society Bull. **26**, 389 (2001).
- [44] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer e V. Cabuil, Chem. Mater. **13**, 3061 (2001).
- [45] T. Keeling-Tucker e J. D. Brennan, em special issue on Hybrid Organic-Inorganic Materials Chem. Mater. **13**, 3331 (2001).
- [46] W. H. Green, K. P. Le, J. Grey, T. T. Au e M. J. Sailor, Science **276**, 1826 (1997).
- [47] J. Lin e K. Baerner, Mater. Lett. **46**, 86 (2000).
- [48] B. Arkles, em *Hybrid Organic-Inorganic Materials*, editado por D. A. Loy, Materials Research Society Bull. **26**, 402 (2001).
- [49] G. Schottner, Chem. Mater. **13**, 3422 (2001).
- [50] E. Jeong Cho e F. V. Bright Analytical Chem. **74**, 1462 (2002).
- [51] D. R. Uhlmann e G. Teowee, J. Sol-Gel Sci. Technol. **13**, 153 (1998)
- [52] J. D. Mackenzie e E. P. Bescher, J. Sol-Gel Sci. Technol. **13**, 371 (1998).
- [53] K. Rose, em *Organosilicon Chemistry II*, editado por N. Auner e J. Weis, VCH, Weinheim, Germany **649** (1995).
- [54] M. Lüling, Injection Moulding Int. **41** (1998).
- [55] B. Arkles, D. Berry e L. Figge, US Patent No 5,853,808 (1998).

-
- [56] J. Sharma, D. Berry, R. Composto e H. Dai, *J. Mater. Res.* **14**, 990 (1999).
- [57] Kerasep™ nanofiltering membranes, produzido por *Orelis-Rhodia*.
- [58] M. Chatry, M. Henry, C. Sanchez e M. In, Patent WO 9305875 (1991).
- [59] Aldrich, Fluka, Sigma e Supelco 250 (Chiral Products Catalog 1997).
- [60] I. Hazan e M. Rummel, US Patent No 5, 162, 426 (1992).
- [61] J. Genz, em *Proceedings of the 3rd International Conference on Coated Glass (3rd -ICCG)* editado por H. A. Meinema, C. I. M. A. Spee e M. A. Aegerter, Universal Press, Veenendaal, The Netherlands 537 (2000).
- [62] T. Itoh, S. Matsuda e K. Shimizu, *Toshiba Rev.* **45**, 831 (1990).
- [63] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **178**, 302 (1994).
- [64] *Proceedings of the 3rd International Conference on Coated Glass (3rd -ICCG)* editado por H. A. Meinema, C. I. M. A. Spee e M. A. Aegerter, Universal Press, Veenendaal, The Netherlands (2000).
- [65] A. Shirakura, Development of Easy-to-Recycle Coloured Glass Bottles, Product Information, Kirin Brewery Co. Ltd., Yokohama, Japão (2000).
- [66] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [67] S. S. Iyer e Y.-H. Xie, *Science* **260**, 40 (1993).
- [68] W. L. Wilson, P. F. Szajowski e L. E. Brus, *Science* **262**, 1242 (1993).
- [69] D.A. Miller, *Nature* **378**, 238 (1995).
- [70] J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty e B. A. Korgel, *Science* **287**, 1481 (2000).
- [71] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzó e F. Priolo, *Nature* **408**, 440 (2000).
- [72] J.-P. Boilot, F. Chaput e T. Gacoin, *Verre* **6**, 22 (2000).
- [73] V. Ptatschek, B. Schreder, K. Herz, U. Hilbert, W. Ossau, G. Schottner, O. Rahaüser, T. Bischof, G. Lermann, A. Materny, W. Kiefer, G. Bacher, A. Forchel, D. Su, M. Giersig, G. Müller e L. Spanhel, *J. Phys. Chem. B* **101**, 44 (1997).
- [74] G. Schottner, W. Grond, L. Kümmerl e D. Haarer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2**, 657 (1994).
- [75] T. Jin, S. Inoue, K. Machida e G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 4054 (1997).
- [76] S. D. Burnside, V. Shklover, C. A. Barbe, K. Brooks, P. Comte, F. Arendse-Duriaux, M. Jirousek e M. Graetzel, em *Hybrid Materials*, editado por R. Laine, C.
-

Sanchez, C. J. Brinker e E. Gianellis, Materials Research Society Series, Pittsburgh, PA **519**, 59 (1998).

[77] H. Li, S. Inoue, D. Ueda, K. Machida e G. Adachi, Electrochem. Solid State Lett. **2**, 354 (1999).

[78] M. Faloss, M. Canva, P. Georges, A. Brun, F. Chaput e J.-P. Boilot, Appl. Opt. **36**, 6760 (1997).

[79] B. Schaudel, C. Guermeur, C. Sanchez, K. Nakatani e J. Delaire, J. Mater. Chem. **7**, 61 (1997).

[80] C. Sanchez e B. Lebeau, Pure Appl. Opt. **5**, 689 (1996).

[81] B. Lebeau, C. Sanchez e S. Brasselet, J. Zyss, Chem. Mater. **9**, 1012 (1997).

[82] M. Canva, B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, F. Bentivegna, M. Brunel, M. Falloss, P. Georges, A. Brun, J.-P. Boilot e Y. Lévy, em *Organic-Inorganic Hybrids for Photonics*, editado por L. Hubert e S. I. Najafi, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **3469**, 164 (1998).

[83] H. K. Kim, S.-J. Kang, S.-K. Choi, Y.-H. Min e C.-S. Yoon, Chem. Mater. **11**, 779 (1999).

[84] F. Chaumel, H.W. Jiang e A. Kakkar, Chem. Mater. **13**, 3389 (2001).

[85] C. Rottman, G. Grader, Y. DeHazan, S. Melchior e D. Avnir, J. Am. Chem. Soc. **121**, 8533 (1999).

[86] C. M. McDonagh, A. M. Shields, A. K. McEvoy, B. D. MacCraith e J. F. Gouin, J. Sol-Gel Sci. Technol. **13**, 207 (1998).

[87] P. Lavin, C. M. McDonagh e B. D. MacCraith, J. Sol-Gel Sci. Technol. **13**, 641 (1998).

[88] K. Rose, V. Matejec, M. Hayer e M. Pospisilova, J. Sol-Gel Sci. Technol. **13**, 729 (1998).

[89] T. Dantas de Morais, F. Chaput, J.-P. Boilot, K. Lahlil, B. Darracq e Y. Lévy, Adv. Mater. **11**, 107 (1999).

[90] S. Motakef, J. M. Boulton e D. R. Uhlmann, Opt. Lett. **19**, 1125 (1994).

[91] C. Roscher, R. Buestrich, P. Dannberg, O. Rösch e M. Popall, em *Hybrid Materials*, editado por R. Laine, C. Sanchez, C. J. Brinker e E. Gianellis, Materials Research Society Series, Pittsburgh, PA **519**, 239 (1998).

-
- [92] K. K. Li, E. J. Salley, P. Salley, M. J. Tabasky, J. Zhao e C.-Y. Li, em *Organic-Inorganic Hybrids for Photonics*, editado por L. Hubert e S. I. Najafi, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **3469**, 58 (1998).
- [93] A. B. Seddon e A. Adamjee, em *Organic-Inorganic Hybrids for Photonics*, editado por L. Hubert e S. I. Najafi, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **3469**, 108 (1998).
- [94] S. I. Najafi, T. Touam, R. Sara, M. P. Andrews e M. A. Fardad, *Jornal of Lightwave Technol.* **16**, 1640 (1998)
- [95] R. Buestrich, F. Kahlenberg, M. Popall, P. Dannberg, R. M.-Fiedler e O. Rösch, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **20**, 181 (2001).
- [96] B. Dunn e J. I. Zink, *J. Mater. Chem.* **1**, 903 (1991).
- [97] M. P. Andrews, em *Integrated Optics Devices: Potential for Commercialization*, editado por S. I. Najafi e M. N. Armenise, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **2997**, 48 (1997).
- [98] A. B. Seddon, em *Sol-Gel and Polymer Photonic Devices; Critical Review of Optical Science and Technology Series* - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **CR68**, **143** (1997).
- [99] A. B. Seddon, *IEEE Proc. Circuits Devices Syst.* **145**, 369 (1998).
- [100] H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke e M. Mennig, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19**, 39 (2000).
- [101] L. D. Carlos, V. De Zea Bermudez, M. C. Duarte, M. M. Silva, C. J. Silva, M. J. Smith, M. Assunção e L. Alcácer, em *Physics and Chemistry of Luminescent Materials VI*, editado por C. Ronda e T. Welker, *Electrochemical Soc. Proc.*, San Francisco **97-29**, 352 (1998).
- [102] V. De Zea Bermudez, L. D. Carlos, M. C. Duarte, M. M. Silva, C. J. Silva, M. J. Smith, M. Assunção e L. Alcácer, *J. Alloys and Compounds* **275-277**, 21 (1998).
- [103] V. Bekiari e P. Lianos, *Langmuir* **14**, 3459 (1998).
- [104] V. Bekiari e P. Lianos, *Chem. Mater.* **10**, 3777 (1998).
- [105] B. Alonso, J. Maquet, B. Viana e C. Sanchez, *New J. Chem.* **22**, 935 (1998).
- [106] S. J. L Ribeiro, K. Dahmouche, C. A. Ribeiro, C. V. Santilli e S. H. J. Pulcinelli, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **13**, 427 (1998).
-

- [107] L. D. Carlos, V. De Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. Marques e M. Assunção, *Chem. Mater.* **11**, 581 (1999).
- [108] R.A. Sá Ferreira, L.D. Carlos e V. de. Zea Bermudez, *Thin Solid Films* **470**, 343 (1999).
- [109] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, I. Orion, V. de Zea Bermudez e J. Rocha, *J. Lumin.*, **87-89**, 702 (2000).
- [110] V. Bekiari, E. Stathatos, P. Lianos, U. L. Stangar, B. Orel e P. Judeinstein, *Chem. Mater.* **12**, 3095 (2000).
- [111] Y. Uchida, Y.-I. Nobu, I. Momiji e K. Matsui, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **19**, 705 (2000).
- [112] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, *Adv. Func. Mater.* **2**, 111 (2001).
- [113] V. Bekiari, E. Stathatos, P. Lianos, U. L. Stangar, B. Orel e P. Judeinstein, *Monatsh fur Chemie* **132**, 97 (2001).
- [114] T. Brankova e P. Lianos, em publicação.
- [115] Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang e A. J. Heeger, *Nature* **397**, 414 (1999).
- [116] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund e W. R. Salaneck, *Nature* **397**, 121 (1999).
- [117] J. Feng, F. Li, W. Gao, S. Liu, Y. Liu e Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3947 (2001).
- [118] K. Dahmouche, M. C. Gonçalves, C. V. Santilli, V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos e A. F. Craievich, *Nuclear Instruments Physics Research B*, submetido.
- [119] V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, L. Alcácer, *Chem. Mater.* **569**, 11 (1999).
- [120] L.D. Carlos, R.A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials*, editado por American Scientific Publishers, submetido.
- [121] G.F. de Sa, O.L. Malta, C. De Mello Donega, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa Cruz e E.F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.* **195**, 165 (2000).
- [122] L. R. Matthews e E. T. Knobbe, *Chem. Mater.* **5**, 1697 (1993).
- [123] V. C. Costa, M. J. Lochhead e K. L. Bray, *Chem. Mater.* **8**, 783 (1996).
- [124] A. C. Franville, D. Zambon, R. Mahiou, S. Chou, Y. Troin e J. C. Cousseins, *J. Alloys and Compd.* **275-277**, 831 (1998).

-
- [125] V. Bekiari, P. Lianos e P. Judeinstein, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 310 (1999).
- [126] H. Li, S. Inoue, K. Machida e G. Adachi, *Chem. Mater.* **11**, 3171 (1999).
- [127] P. A. Tanner, B. Yan e H. Zhang, *J. Mater. Sci.* **35**, 4325 (2000).
- [128] A. C. Franville, D. Zambon e R. Mahiou, *Chem. Mater.* **12**, 428 (2000).
- [129] D. Dong, S. Jiang, Y. Men, X. Ji e B. Jiang, *Adv. Mater.* **12**, 646 (2000).
- [130] G. Yu, Y. Liu, X. Wu, D. Zhu, H. Li, L. Jin e M. Wang, *Chem. Mater.* **12**, 2537 (2000).
- [131] L. D. Carlos, R.A. Sá Ferreira, J.P. Rainho e V. de Zea Bermudez, submetido.
- [132] V. Bekiari e P. Lianos, *Adv. Mater.* **12**, 1603 (2000).
- [133] S. M. Gomes Correia, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, M. M. Silva, S. Barros e M. J. Smith, aceite para publicação em *Ionics* (2002).
- [134] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira e V. de Zea Bermudez, *Electrochim. Acta* **45**, 1467 (2000).
- [135] R.A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, C. Molina, K. Dahmouche, Y. Messaddeq e S.J. L. Ribeiro, aceite para publicação em *J. Sol-Gel Sci. Technology* (2002)
- [136] L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez e R. A. Sá Ferreira, *J. Non-Cryst. Solids* **247**, 203 (1999).
- [137] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. De Zea Bermudez, C. Molina, L. A. Bueno e S. J.L. Ribeiro, *Phys. Rev. B* **60**, 10042 (1999).
- [138] L. D. Carlos, Y. Messaddeq, H. F. Brito, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez e S. J. L. Ribeiro *Adv. Mater.* **12**, 594 (2000).
- [139] C. Molina, S. J. L. Ribeiro, K. Dahmouche, C. V. Santilli e A. F. Craievich, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **19**, 615 (2000).
- [140] V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, C. Molina, K. Dahmouche e S. J. L. Ribeiro, *J. Phys. Chem. B* **105**, 3378 (2001).
- [141] R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, R. R. Gonçalves, S. J. L. Ribeiro e V. de Zea Bermudez, *Chem. Mater.* **13**, 2991 (2001).
- [142] K. Dahmouche, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, R.A. Sá Ferreira, C. V. Santilli e A. F. Craievich, *J. Mater. Chem.* **11**, 3249 (2001).
-

- [143] Luís D. Carlos, Rute A. Sá Ferreira, Verónica de Zea Bermudez, Luciano A. Bueno, Celso Molina, Younes Messaddeq, Sidney J.L. Ribeiro, *Quim. Nova* **24**, 11 (2001).
- [144] A. Bril e H.A. Klasens, *Philips Res. Rep.* **10**, 305 (1955).
- [145] H.A. Klasens e A. Bril, *Acta Electronica* **2**, 143 (1957).
- [146] G. Blasse e B.C. Grabmaier, em *Luminescent Materials*, editado por Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [147] B. Viana, E. Cordoncillo, C. Philippe, C. Sanchez, F. Javier e P. Escribano, em *Proceedings of the SPIE* (The International Society for Optical Engineering) vol. **3943** p. 128-38 (2000).
- [148] M. Lecomte, B. Viana, C. Sanchez, *J. Chem. Phys.*, **88**, 39 (1991).
- [149] B. Viana, N. Koslova, P. Aschehoug e C. Sanchez, *J. Mat. Chem.* **5**, 719 (1995).
- [150] C. Sanchez, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2**, 161 (1994).
- [151] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 31 (1988).
- [152] A.B. Ellis, M.J. Geselbracht, B.J. Johnson, G.C. Lisenky e W.R. Robinson, em *Teaching General Chemistry: A Materials Science Companion*, American Chemical Society (1993).
- [153] H. Schmidt, em *Better Ceramics Through Chemistry I*, editado por C. J. Brinker, D.E. Clark e D.R. Ulrich, North Holland, New York **327** (1984).
- [154] S. Motakef, S. Suratwala, R.L. Roncone, J.M. Boulton, G. Teowee, G.F. Neilson, D.R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* **178**, 31 (1994).
- [155] M. Armand, C. J. Poinsignon, J.-Y. Sanchez, V. De Zea Bermudez, U.S. Pat., 5,283,310 (1994).
- [156] M. M. Silva, V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, A. P. Passos de Almeida e M. J. Smith, *J. Mater. Chem.* **9**, 1735 (1999).
- [157] A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover, New York (1994).
- [158] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Adisson Wesley, New York (1969).
- [159] S. C. Moss, em *Physics of Disordered Materials*, editado por D. Adler, H. Fritzche e S. Ovshinsky, Plenum Press, London, p. 213 (1985).
- [160] A.R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Willey & Sons, New York, p. 606 (1984).

-
- [161] D. E. Rodrigues, A. B. Brennan, C. Betrabet, B. Wang e G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* **4**, 1437 (1994).
- [162] K. Jordens e G. Wilkes, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **37**, 177 (2000).
- [163] K. Jordens e G. Wilkes, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **37**, 145 (2000).
- [164] G. Beaucage, T. A. Ulibarri, E. P. Black e D. W. Schaefer, em *Hybrid Organic-Inorganic Composites*, editado por J. E. Mark, ACS Series, Washington, DC **585**, p.97 (1995).
- [165] I. Krakovsky, H. Urakawa, K. Kajiwara e S. Kohjiya, *J of Non. Cryst. Solids* **231**, 31 (1998).
- [166] N. Maene, B. N. Nair, P. D'Hooge, S. I. Nakao e K. Keizer, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **12**, 117 (1998).
- [167] P. Judenstein, J. Titman, M. Stamm e H. Schmidt, *Chem. Mater.* **6**, 127 (1994).
- [168] H. Schmidt, M. Popall, F. Rousseau, C. Poinson, M. B. Armand e J-Y. Sanchez, em *Proceedings of the Second International Symposium on Polymer Electrolytes*, editado por B. Scrosati, Elsevier Applied Science, London, p. 325. (1989)
- [169] F. Rousseau, Tese de doutoramento, Universidade de Grenoble, França (1990).
- [170] F. Rousseau, C. Poinson, J. Garcia e M. Popall, *Chem. Mater.* **7**, 828 (1995).
- [171] C. Sanchez e M. In J. Non. Cryst. Solids **147**, 1 (1992).
- [172] B. K. Coltrain, C. J. T. Landry, J. M. O. O'Reilly, A. M. Chamberlain, G. A. Rakes, J. S. Sedita, L. W. Kelts, M. R. Landry e V. K. Long, *Chem. Mater.* **5**, 1445 (1993).
- [173] V. Dessolve, E. Lafontain, J.P. Bayle, P. Judeinstein, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **435**, 475 (1996).
- [174] W. H. T. Davidson, *J. Chem. Soc.* **3270** (1955).
- [175] Y. Kuroda e M. Kubo, *J. Polym. Sci.* **36**, 453 (1959).
- [176] H. F. White e C. M. Lovell, *J. Polym. Sci.* **41**, 369 (1959).
- [177] T. Yoshihara, H. Tadokoro e S. Murahashi, *J. Chem. Phys.* **41**, 2902 (1964).
- [178] H. Matsuura, T. Miyazawa e K. Machida, *Spectrochim. Acta* **29A**, 771 (1973).
- [179] H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara e S. Murahashi, *Makromol. Chem.* **74**, 109 (1964).
- [180] H. Matsuura e T. Miyazawa, *Spectrochim. Acta* **23A**, 2433 (1967).
- [181] T. Miyazawa, K. Fukushima e Y. Ideguchi, *J. Chem. Phys.* **37**, 2764 (1964).
-

- [182] Y. Kuroda e M. Kubo, *J. Polym. Sci.* **26**, 323 (1957).
- [183] H. Matsuura e T. Miyazawa, *J. Polym. Sci.* **7(A-2)**, 1735 (1969).
- [184] K. Machida e T. Miyazawa, *Spectrochim. Acta* **20**, 1865 (1964).
- [185] J. L. Koenig e A. C. Angood, *J. Polym. Sci.* **8(A-2)**, 1787 (1970).
- [186] K-J. Liu e J. L. Parsons, *Macromolecules* **2**, 529 (1969).
- [187] Y. Takahashi e H. Tadokoro, *Macromolecules* **6**, 672 (1973).
- [188] *Solid State Electrochemistry, Chemistry of Solid State*, editado por Peter Bruce.
- [189] A. Yamagushi, T. Miyazawa, T. Shimanouchi e S. Mizushima, *Spectrochim. Acta* **10**, 170 (1957).
- [190] Z. Hadzi, J. Kidric, Z. V. Knezevic e B. Barlic, *Spectrochim. Acta* **32 A**, 693 (1976).
- [191] Y. Mido, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 1503 (1972).
- [192] Y. Mido, *Spectrochim. Acta* **29 A**, 431 (1972).
- [193] L. V. Sudha e D. N. Sathyanarayana, *J. Mol. Struct.* **125**, 89 (1984).
- [194] G. E. Myers, *J. Appl. Polym. Sci.* **2**, 747 (1981).
- [195] S. S. Jada, *J. Appl. Polym. Sci.* **35**, 1573 (1988).
- [196] M. Iijima, S. Ukishima, K. Iida, Y. Takahashi e E. Fukada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L65 (1995).
- [197] D. J. Skrovanek, S. E. Howe, P. C. Painter e M. M. Coleman, *Macromolecules* **18**, 1676 (1985).
- [198] D. J. Skrovanek, P. C. Painter e M. M. Coleman, *Macromolecules* **19**, 699 (1986).
- [199] M. M. Coleman, K. H. Lee, D. J. Skrovanek e P. C. Painter, *Macromolecules* **19**, 2149 (1986).
- [200] H. S. Lee, Y. K. Wang e S. L. Hsu, *Macromolecules* **20**, 2089 (1987).
- [201] H. S. Lee, Y. K. Wang, W. J. Macknight e S. L. Hsu, *Macromolecules* **21**, 270 (1988).
- [202] M. M. Coleman, D. J. Skrovanek, J. Hu e P. C. Painter, *Macromolecules* **21**, 59 (1988).
- [203] V. V. Zharkov, A. G. Strikovskiy e T. E. Verteletskaya, *Polymer* **34**, 938 (1993).
- [204] R. H. Bradley, I. Mathieson e K. M. Byrne, *J. Mater. Chem.* **7**, 2477 (1997).
- [205] J. S. Church, G. L. Corino e A. L. Woodhead, *J. Mol. Struct.* **440**, 15 (1998).
- [206] T. Miyazawa, T. Shimanouchi e S.-I Mizushima, *J. Chem. Phys.* **24**, 408 (1956).

-
- [207] W. B. Person e G. Zerbi, *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdão (1982).
- [208] E. Stathatos, P. Lianos, U.L. Stangar, B. Orel e P. Judenstein, *Langmuir* **16**, 8672 (2000).
- [209] Å. Wendsjö, J. Lindgren e C. Paluszkievicz, *Electrochim. Acta*, **37(9)**, 1689 (1992).
- [210] Å. Wendsjö, J. Lindgren, J.O. Thomas e G.C. Farrington, *Solid State Ionics*, **53-56**, 1077 (1992).
- [211] D. H. Jonhston e D.F. Shriver, *Inorg. Chem.* **32**, 1045 (1993).
- [212] T. Takagahara e K. Takeda, *Phys. Rev. B* **46**, 15578 (1992).
- [213] G. Allan, C. Delerue e M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **48**, 7951 (1993).
- [214] Y. Kanemitsu, K. Susuki, S. Kyushin e H. Matsumoto, *Phys. Rev. B* **51**, 13103 (1995).
- [215] A.O. Konstantinov, A. Henry, C.I. Harry e E. Janzén, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2250 (1995).
- [216] L.W. Beck, T. Xu, J.B. Nicholas e J.F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 11594 (1995).
- [217] R.A. Street, *Adv. in Phys.* **30**, 593 (1981).
- [218] Y. Kanemitsu e S. Okamoto, M. Otobe e S. Oda, *Phys. Rev B* **55**, 7375 (1997).
- [219] L.W. Wang, *J. Phys, Chem. B* **100**, 2394 (1994).
- [220] P. Proot, C.Delerue, G. Allan, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1948 (1992).
- [221] S. Sinha, S. Banerjee e B.M. Arora, *Phys. Rev B* **49**, 5706 (1994).
- [222] J. Shah, A. Pinczuk e F.B. Alexander, *Solid State Com.* **42**, 717 (1982).
- [223] T. Jüstel, H. Nikol e C. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 3084 (1998).
- [224] M. S. Wrighton, D. S. Gingley e D. L. Morse, *J. Phys. Chem.* **78**, 2229 (1974).
- [225] N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Philips, Y. A. R. R. Kessenger, S. C. Moratti, A. B. Holmes e R. H. Friend, *Chem. Phys. Lett.* **241**, 89 (1995).
- [226] T. Schmidt, K. Lischka e W. Zulehner, *Phys. Rev. B* **45(16)**, 8989 (1992)
- [227] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, Inc., New York (1990).
- [228] K. Maeda, *Phys. Chem. Solids* **26**, 595 (1964).
-

- [229] H. Koyama, T. Ozaki e N. Koshida, *Phys. Rev B* **52**, R11561 (1995).
- [230] K. S. Zhuravlev, A. M. Gilinsky e A.Yu. Kobitsky, *Appl. Phys. Lett.* **73**(20), 2965 (1998).
- [231] V.P. Bondarenko, V.E. Borisenko, A.M. Dorofeev, I.N. Germanenko e S.V. Gaponenko, *J. Appl. Phys.* **75**(5), 2727 (1994).
- [232] Wei-Chunh Chen, B.J. Feldman, J. Bajaj, Fei-Ming Tong e G.K. Wong, *Solid State Comm.* **38**, 357 (1981).
- [233] J. Shah e P.M. Bridenbaugh, *Solid State Comm.* **34**, 101 (1980).
- [234] Rusli, J. Robertson e G.A.J. Amaratunga, *J. Appl. Phys.* **80**(5), 2998 (1996).
- [235] S.V. Chernvshov, E.I. TeruKov, V.A. Vassilyev e A.S. Volkov, *J. Non-Cryst. Solids* **134**, 218 (1991).
- [236] F. Williams, *Phys. Stat. Sol.* **25**, 493 (1968).
- [237] M. Ptrokes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Friedersdorf e P.C. Searson, *Phys. Rev B* **45**, 13788 (1992).
- [238] S. N. Kuznetsov, V. B. Piculev, Y. E. Gardin, I. V. Klimov e V. A. Gurtov, *Phys. Rev B* **51**, 1601 (1995).
- [239] A. Serpi e P. M. Serpi, *J. Lumin.* **8**, 261 (1974).
- [240] P. M. Serpi, A. Rucci e A. Serpi, *J. Lumin.* **9**, 488 (1975).
- [241] G. Bertz e H. Tributsch, *Solid State Ionics - Difusion & Reaction* **28-30**, 1197 (1988).
- [242] K. Kuldová, A. Corval, H. P. Trommsdorff e J. M. Lehn, *J. Phys. Chem.* **101**, 6850 (1997).
- [243] M. Bräuer, M. Mosquera, J.L. Perez-Lustres, F. Rodríguez-Prieto, *J. Phys. Chem. A* **102**, 10736 (1998).
- [244] P.-T. Chou, G.R. Wu, C.Y. Wei, C.C. Cheng, C.P. Chang, F.T. Hung, *J. Phys. Chem. A* **104**, 7818 (2000).
- [245] J.F. Haw, T. Xu, J.B. Nicholas e P.W. Goguen, *Nature* **389**, 832 (1997).
- [246] I.S. Afanassyev, N.K. Moroz, I.A. Belitsky, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6804 (2000).
- [247] As medidas de impedância complexa do di-ureiasil U(2000) e respectiva diamina foram efectuadas pela Prof.^a Doutora Maria Manuela Silva, no Departamento de Química, da Universidade do Minho.

-
- [248] V. De Zea Bermudez, Tese de Doutorado, *Institut de Chimie de Grenoble*, França (1992).
- [249] N. Matsumoto, *Advances in Chemistry Series 224*, ACS: Washington DC., (1990).
- [250] S. M. Prokes, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3244 (1995).
- [251] B.A. Wilson, *Phys. Rev. B* **23**, 3102 (1981).
- [252] J. M. Perez, J. Villalobos, P. McNeill, J. Prasad, R. Cheek, J. Kelber, J. P. Estera, P. D. Stevens e R. Glosser, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 563 (1992).
- [253] S. M. Ptokes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Friedersdorf e P. C. Searson, *Phys. Rev B* **45**, 13788 (1992).
- [254] D. A. Papaconstantopoulos e E. N. Economou, *Phys. Rev. B* **24**, 7233 (1981).
- [255] G. G. Qin, X. S. Liu, S. Y. Ma, J. Lin, G. Q. Yao, X. Y. Lin e K. X. Lin, *Phys. Rev B* **55**, 12876 (1997).
- [256] T. Ito, T. Otha e A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1 (1992).
- [257] J. H. Stathis e M.A. Kastner, *Phys. Rev. B* **35**, 2972 (1992).
- [258] D.I. Griscom, *J. Ceramic Soc. Japan* **99**, 923 (1991).
- [259] A.N. Trukhin, M. Goldberg, J. Jansons, H.J. Fitting e I.A. Tale, *J. Non. Cryst. Solids* **223**, 114 (1998).
- [260] L. Skuja, *J. Non. Cryst. Solids* **239**, 16 (1998).
- [261] H.Z. Song e X.M. Bao, *Phys. Rev. B* **55**, 6988 (1997).
- [262] L.N. Skuja, A.N. Streletsky e A.B. Pakovich, *Solid State Comm.* **50**, 1069 (1984).
- [263] I.S. Altman, D. Lee, J.D. Chung, J. Song e M. Choi, *Phys. Rev. B* **63**, 161402 (2000).
- [264] S.P. Depinna, B.C. Cavenett e W.E. Lamb, *Phil. Mag.* **47**, 99 (1982).
- [265] F. Boulitrop e D.J. Dunstan, *Phys. Rev. B* **28(10)**, 5923 (1983).
- [266] H. Muniekata, S. Murasato e H. Kukimoto, *Appl. Phys. Lett.* **37(6)**, 536 (1980).
- [267] R. Fang, Y. Song, W. Jiang e K. Yan, *J. Lumin.* **40&41**, 905 (1988).
- [268] I. Hirabayashi, K. Morigaki e S. Yamanaka, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60**, 645 (1983).
- [269] W. Czaja, K. Maschke e E. Merk, *J. Lumin.* **40&41**, 559 (1988).
- [270] K. Murayama, N. Katagiri, S. Miyazaki e M. Hirose, *Solid State Comm.* **111**, 693 (1999).
-

- [271] J. Bourgoin, M. Lanoo, *Point Defects in Semiconductors II: Experimental Aspects*, editado por Springer-Verlag, Berlin (1981).
- [272] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555 (1928).
- [273] Gerald Burns, em *Solid State Physics*, editado por Academic Press, United Kingdom Edition, cap. 10, pg. 252 (1990).
- [274] J.M. Ziman, *Models of Disorder*, editado por Cambridge University Press (1979).
- [275] N. E. Cusack, *The physics of structurally disordered materials*, editado por Adam Hilger, Bristol (1987).
- [276] P.W. Anderson, Phys. Rev. **109(5)**, 1492 (1958).
- [277] N.F. Mott, Phil. Mag. **19**, 835 (1969).
- [278] N.F. Mott, Phil. Mag. **22**, 7 (1970).
- [279] N.F. Mott, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13**, 5433 (1980).
- [280] D.J. Dustan, *Solid State Comm.* **43(5)**, 341 (1982).
- [281] D.J. Dustan, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **30**, L419 (1982).
- [282] G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks e Y. Goldstein, Phys. Rev. Lett. **47(20)**, 1480 (1981).
- [283] C.M. Soukolis, M.H Cohen e E.N. Economou, Phys. Rev. Lett. **53**, 616 (1984).
- [284] *Handbook of Mathematical Functions with formulas, graphs and mathematical tables*, editado por Milton Abramowitz e Irene A. Stegun, Dover Publications, Inc. New York (1970).
- [285] K. Maschke, E. Merk e W. Czaja, J. Non-Cryst. Solid. **77&78**, 687 (1985).
- [286] K. Maschke, E. Merk e W. Czaja, Philosophical Mag. **56(4)**, 457 (1987).
- [287] D. Monroe, Phys. Rev. Lett. **54(2)**, 146 (1985).
- [288] C. Tsang e R.A. Street, Phys. Rev. B **19**, 3027 (1979).
- [289] J. Becquerel, Phys. Z **8** 632 (1908).
- [290] C.K. Jörgensen, J. Iborg. Nuclear Chem. **1**, 30 (1955).
- [291] S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth*, editado por John Wiley.
- [292] B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earth Compounds*, editado por John Wiley.
- [293] H. Bethe, Ann. Physik (Leipzig) **3**, 133 (1929) - traduzido para Splitting Terms in Crystals, editado por Consultants Bureau, New York (1958).

-
- [294] E.U. Condom e G.H. Shortly, *The Theory of Atomic Spectra*, editado por Cambridge, University Press, NewCastle (1991).
- [295] I.I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions*, editado por McGraw-Hill, New York (1964).
- [296] M.M.F. Cunha, H.F. Brito, L.B. Zinner, G. Vicentini e A.B. Nascimento, *Coordination Chemistry Reviews* **119**, 1 (1992).
- [297] J.H. Van Vleck, *J. Phys. Chem.* **41**, 67 (1937).
- [298] M.F. Hazenkamp e G. Blasse, *Chem. Mater.* **2**, 105 (1990).
- [299] B.R. Judd, *Phys. Rev. B* **127**, 750 (1962).
- [300] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [301] O.L. Malta, S.J.L. Ribeiro, M. Faucher e P. Porcher, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 587 (1991).
- [302] O.L. Malta, M.A. Couto dos Santos, L.C. Thompson e N.K. Ito *J. Lumin.* **69**, 77 (1996).
- [303] C.K Jörgensen e B.R. Judd, *Mol. Phys.* **8**, 281 (1945).
- [304] Renata Reisfeld e Christian K. Jørgensen, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **58(9)**, editado por K.A. Gschneidner Jr. e L. Eyring, Elsevier Science Publishers (1987).
- [305] C.K Jörgensen, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1**, 301 (1995).
- [306] C.K Jörgensen, *Orbitals in Atoms and Molecules*, editado por Academic Press, London (1962).
- [307] R.M. MacFarlane e R.M. Shelby, *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions*, editado por A.A. Kaplyanskii e R.M. MacFarlane, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1987).
- [308] C.I. Chao e S.A. Chen, *Appl. Phys. Lett* **73**, 426 (1998).
- [309] S. Tash, E.J.W. List, O. Ekstrm, W. Graupner, G. Leising, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf e K. Millen, *Appl. Phys. Lett* **71**, 2883 (1997).
- [310] J. Kido, M. Kimura e K. Nagai, *Science* **267**, 1332 (1995).
- [311] F. Hide, M.A. Díaz-Gracia, B.J. Schwartz, M.R. Anderson, Q. Pei e A.J. Heeger, *Science* **273**, 1883 (1996).
- [312] F. Hide, P. Kozody, S.P. DenBaars e A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett* **70**, 2664 (1997).
-

- [313] M. Isakawi, J. Kuraki e S. Ito, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **13**, 587 (1998).
- [314] M.D. McGhee, T. Bergstedt, C. Zhang, A.P. Saab, M.B. O'Regan, G.C. Bazan, V.I. Srdanov e A.J. Heeger, *Adv. Mat.* **11**, 1349 (1999).
- [315] W. De W. Horrocks Jr. e D.R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* **17**, 101 (1979).
- [316] W. De W. Horrocks Jr. e D.R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.* **14**, 384 (1981).
- [317] Renata Reisfeld e Christian K. Jørgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths*, editado por Springer Verlag, New York (1977).
- [318] L.D. Carlos e A.L. Videira, *J. Chem. Phys.* **101**, 8827 (1994).
- [319] R. Reisfeld, E. Greenberg, R.N. Brown, M.G. Drexhage e C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 91 (1983).
- [320] S.T. Frey e W. De W. Horrocks Jr., *Inorg. Chim. Acta* **229**, 383 (1995).
- [321] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **38**, 2171 (1963).
- [322] L.D. Carlos e A.L. Videira, *Phys. Rev. B* **49**, 11721 (1994).
- [323] L.D. Carlos, M. Assunção e L. Alcácer, *J. Mater. Res.* **10**, 202 (1995).
- [324] L.D. Carlos, A.L. Videira, M. Assunção e L. Alcácer, *Electroch. Acta* **40**, 2143 (1996).
- [325] V. Di Noto, M. Bettinelli, M. Furlani, S. Lavina e M. Vidali, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 257 (1996).
- [326] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr. e F.S. Farias Jr., *J. Lumin.* **75**, 255 (1997).
- [327] W.T. Carnall, H. Crosswhite e H.M. Crosswhite, *Energy structure and transitions probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory Report (1977).
- [328] R. W. Hunt, em *Measuring Colour*, editado por Ellis Horwood Series em Applied Science and Industrial Technology, John Willey & Sons, New York (1987).
- [329] D. B. Judd e G. Wysocki, em *Color in Business, Science and Industry*, editado por John Willey & Sons, New York (1963).
- [330] K. Narisada e S. Kanaya, em *Phosphor Handbook*, editado por S. Shionoya e W. M. Yen, CRC press, Boca Raton, (1999).
- [331] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, C. De Mello Donegá e S. Alves Jr., *Chem. Phys. Lett.* **282**, 233 (1998).
- [332] Y. Han, J. Lin e H. Zhang, *Mater. Lett.* **54**, 389 (2002).

[333] E. Cordoncillo, F.J. Guaita, P. Escribano, C. Philippe, B. Viana e C. Sanchez, *Opt. Mater.* **18**, 309 (2001).

Apêndice I

Cálculo das coordenadas de cor da emissão [328-330]

A cor pode ser definida como a percepção da luz, com comprimentos de onda entre 380 e os 700 nm, que incide na retina. Na retina humana existem três células, os cones, que são responsáveis pela distinção das cores. Existe, ainda, um outro tipo de células, os bastonetes, responsáveis pela visão nocturna. Os bastonetes são activos, apenas para níveis de intensidade luminosa baixos, permitindo-nos apenas a distinção da forma e contornos dos objectos e a distinção entre diferentes gradientes de cinzento. Dado que só existem três células fotoreceptoras activas, três componentes matemáticas serão suficientes para descrever a cor de um objecto ou emissão [328-330].

A base da colorimetria e a caracterização triparamétrica da cor tem por base as leis de *Grassman*:

- a visão humana tem apenas a percepção de luminância, comprimento de onda dominante e pureza;
- na mistura de duas cores, ao variar apenas uma delas continuamente, varia também a cor da mistura;

- luzes com a mesma cor (luminância, comprimento de onda dominante e pureza iguais) ao misturarem-se provocarão sempre o mesmo efeito. Seja A, B, C e D quatro cores. Assim, $A = B \wedge C = D \Rightarrow A + C = A + D = B + C = B + D$.

De entre os vários sistemas de coordenadas tricromáticas os dois mais largamente utilizados são o RGB (acrónimo dos termos em inglês, *Red*, *Green* e *Blue*) e o sistema definido pela *Commission International de L'Éclairage* (CIE). O primeiro sistema é baseado nos estímulos vermelho (700 nm), verde (546,1 nm) e azul (435,8 nm) e precedeu a criação do sistema CIE. O sistema RGB tem o inconveniente de, em determinadas condições, conduzir a especificações com quantidades negativas. Para evitar este facto, a CIE estabeleceu um conjunto de pressupostos que levariam, em 1931, à criação de um novo sistema de caracterização da cor [328-330].

A metodologia para o cálculo das coordenadas de cor é baseado na resposta do olho humano à luz visível. Na figura I.1. está representada a sensibilidade de cada cone, \bar{x}_λ , \bar{y}_λ e \bar{z}_λ . A soma destas três funções é denominada por resposta fotónica e apresenta um valor máximo, na região espectral do verde, em torno de 555 nm.

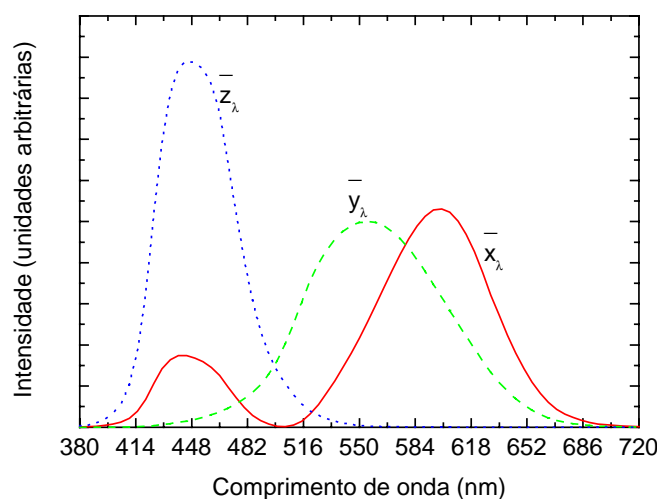


Figura I.1 – Sensibilidade dos cones do olho humano, \bar{x}_λ , \bar{y}_λ e \bar{z}_λ , cuja soma representa a resposta fotónica da visão humana.

Para que fosse possível padronizar um observador, a CIE definiu o observador padrão 2º (ângulo de visão correspondente à zona central do globo ocular), baseado na sensibilidade dos cones do olho humano. Interceptando as três funções da figura I.1 por

uma linha vertical, , $y = \lambda$, onde λ é um comprimento de onda da região espectral do visível, encontramos as quantidades X , Y e Z necessárias para produzir uma determinada cor. As quantidades específicas X , Y e Z são designados por *tristimulos* e são as cores primárias do sistema CIE. Estes primários apresentam a vantagem de qualquer cor real poder ser especificada à custa de quantidades positivas, quando comparados com outros sistemas de cor. Este facto, resulta de as funções \bar{x}_λ , \bar{y}_λ e \bar{z}_λ não possuírem nenhuma parte negativa.

As funções \bar{x}_λ , \bar{y}_λ e \bar{z}_λ podem ser utilizadas para ponderar os espectros de luminescência, a fim de determinarmos X , Y e Z que caracterizam a cor da emissão. Estes são determinados, adicionando o respectivos *tristimulos* correspondentes a todos os comprimentos de onda do espectro de emissão, através das seguintes equações [328-330]:

$$\begin{cases} X = \int \bar{x}_i . E_i d\lambda \\ Y = \int \bar{y}_i . E_i d\lambda \\ Z = \int \bar{z}_i . E_i d\lambda \end{cases} \quad (I.1)$$

onde E representa a intensidade do espectro de emissão e i simboliza os comprimentos de onda, entre 380 e 700 nm, a que a emissão ocorre. Para simplificar os cálculos, o espectro pode ser dividido em intervalos pequenos de comprimentos de onda, $\Delta\lambda$ ($\Delta\lambda = 5, 10$ nm). As equações (I.1) podem, assim, ser escritas da seguinte forma:

$$\begin{cases} X = \sum_{\lambda=380}^{700} \bar{x}_\lambda . E_\lambda \Delta\lambda \\ Y = \sum_{\lambda=380}^{700} \bar{y}_\lambda . E_\lambda \Delta\lambda \\ Z = \sum_{\lambda=380}^{700} \bar{z}_\lambda . E_\lambda \Delta\lambda \end{cases} \quad (I.2)$$

Para facilitar a percepção da cor, o sistema X , Y e Z é convertido numa forma bidimensional, através de uma transformação linear. O sistema CIE passa, então, a ser

caracterizado por duas coordenadas de cromaticidade (x,y), relacionadas com X , Y e Z por [328-330]:

$$\begin{cases} x = \frac{X}{X+Y+Z} \\ y = \frac{Y}{X+Y+Z} \end{cases} \quad (I.3)$$

As coordenadas de cromaticidade (x,y) são representadas num diagrama de cor bidimensional, como o diagrama da figura I.2.

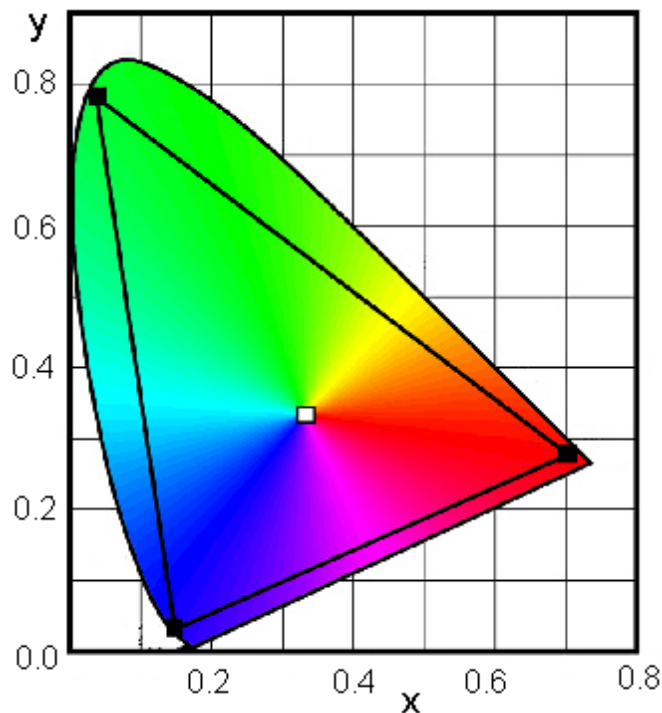


Figura I.2. – Diagrama de cor, definido pela CIE em 1931. Os vértices do triângulo, representam a cor da radiação de três *laser*: He-Ne (633 nm), Ar (514 nm) e He-Cd (442 nm).

O diagrama do cor tem características particulares, nomeadamente:

- o centro do diagrama, $(x,y)=(0,33;0,33)$ corresponde ao branco espectral e resulta da adição de quantidades iguais de cada cor primária, ou seja, $X=Y=Z$;

- a linha curva é formada por cores puras, desde o azul até ao vermelho, englobando toda a região de comprimentos de onda do visível. Esta curva define o *locus spectral*;
- O segmento de recta que une os extremos do *locus spectral* é designada como linha ou fronteira púrpura. As cores representadas sobre esta linha não são cores puras mas compostas da mistura entre o azul e o vermelho.

A área delimitada pelo *locus spectral* e a linha púrpura, define o domínio de todas as cores visíveis. As cores primárias X, Y, e Z não pertencem aos *locus spectral*, consequentemente não são cores reais. Este facto é uma consequência directa de postulado pela CIE que definiu que X, Y, e Z seriam invariavelmente quantidades positivas. Deste modo, estes primários encontram-se fora do diagrama de cor, sendo cores imaginárias. Na figura II.3 mostra-se a posição relativa entre o diagrama de cromaticidade e os primários.

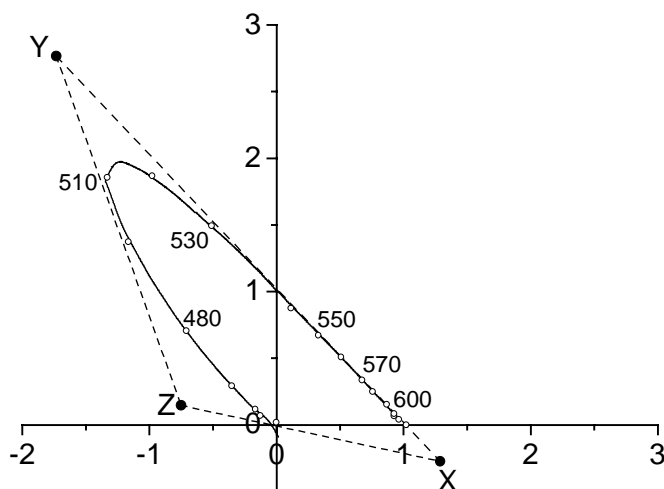


Figura I.3. – Diagrama de cor, onde os vértices do triângulo definido pelas linhas a tracejado representam os primários X, Y e Z.

O sistema CIE permite-nos, ainda, definir duas características da cor: o tom e a pureza ou saturação. O tom de uma cor é caracterizado pelo comprimento de onda dominante. Conforme se mostra na figura I.4, este comprimento de onda é determinado unindo o ponto **C** de coordenadas (x_c, y_c) relativo à cor em estudo com o ponto **W** representativo do centro do diagrama, cujas coordenadas são $(x_w, y_w) = (0,33; 0,33)$. Em seguida, prolonga-se a linha que passa pelos dois pontos, **C** e **W**, até intersectar o

diagrama. O ponto de intersecção corresponde ao comprimento de onda dominante, λ_{dom} , de coordenadas $(x_{\text{dom}}, y_{\text{dom}})$ [328-330].

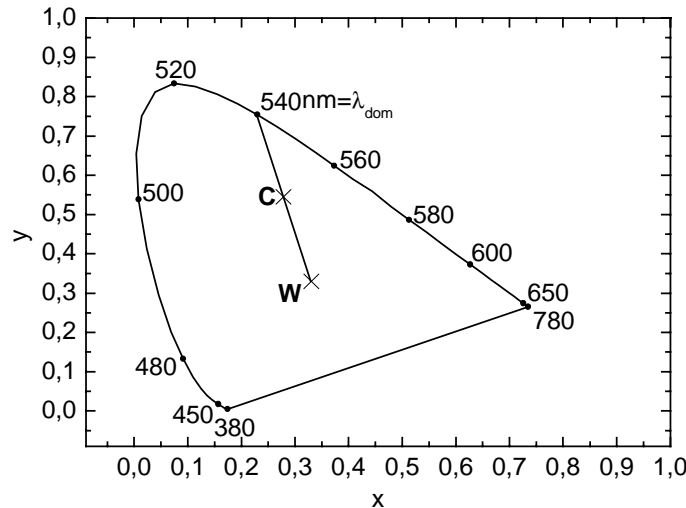


Figura I.4 – Diagrama de cor CIE – 1931, onde se esquematiza do cálculo do comprimento de onda dominante, λ_{dom} . O ponto **C** representa as coordenadas (x_c, y_c) da cor em estudo e o ponto **W** simboliza as coordenadas (x_w, y_w) do branco padrão.

A saturação de uma dada cor indica-nos se esta está próxima ou não do respectivo comprimento de onda dominante, ou seja, quanto mais próximo do limite do diagrama mais saturada será a cor em causa. A pureza da cor, p , é, então, definida fotometricamente como a relação entre as quantidades de branco e da cor espectral pura que é necessário misturar para obter a cor desejada:

$$p = \frac{y_c - y_w}{y_{\text{dom}} - y_w} \quad (\text{I.4})$$

ou

$$p = \frac{x_c - x_w}{x_{\text{dom}} - x_w} \quad (\text{I.5})$$

As expressões (I.4) e (I.5) são equivalentes, embora quando a linha que une os pontos **W** e **C** é próxima da horizontal ou da vertical a expressão (I.4) ou a expressão (I.5) é, respectivamente, mais correcta [328-330].

Apêndice II

Cálculo do rendimento quântico absoluto da emissão [224]

O método utilizado para o cálculo do rendimento quântico absoluto da emissão, ϕ , foi detalhadamente descrito por *Wrighton* e colaboradores para o caso de uma amostra em pó [224]. A metodologia a seguir envolve a determinação dos espectros de emissão e de reflectância difusa da amostra, cujo valor de ϕ se pretende determinar, e da reflectância difusa de um branco padrão. Os padrões de reflectância a escolher devem ter uma reflectividade próxima da unidade, existindo vários compostos que podem ser usados como tal, nomeadamente, o KCl, MgO, Na₂SO₄ ou KBr [224]. Estas medidas são realizadas para um determinado comprimento de onda de excitação.

A expressão utilizada para o cálculo do rendimento quântico é:

$$\phi = \frac{\text{número de fotões emitidos}}{\text{número de fotões absorvidos}} = \frac{A}{R_{\text{padrão}} - R_{\text{híbrido}}} \quad (\text{II.1})$$

onde

A - área sob a curva de emissão

$R_{\text{híbrido}}$ e $R_{\text{padrão}}$ - áreas sob as curvas de reflectância difusa do híbrido e do padrão, respectivamente, para o mesmo comprimento de onda.

A seguir, apresenta-se uma descrição breve das etapas que compõem este método. O primeiro passo consiste na escolha do branco padrão a utilizar. Escolhemos o KBr de elevada pureza, devidamente acondicionado numa estufa (80 °C) devido ao seu elevado carácter higroscópico. Foi escolhido este padrão por possuir uma granulometria mais próxima da granulometria dos híbrido (depois de reduzidos a pó, o que é um factor de máxima importância no decurso das medidas, como veremos em seguida). A reflectância difusa e a emissão foram detectadas segundo um ângulo de 24,5° relativamente à luz incidente. As fendas do monocromador de excitação foram fixadas a 0,1 mm, de modo a garantir que apenas a amostra é iluminada e as do monocromador de emissão a 0,3 mm. Esta geometria foi mantida constante para todas as medidas realizadas. Foi utilizada uma lâmpada de Xe, 450 W, como fonte de excitação. Escolheu-se um porta-amostra de plástico, para evitar reflexões na sua superfície, tendo-se previamente garantido que o material de revestimento não é luminescente. Todos os espectros foram corrigidos quanto à intensidade relativa da lâmpada, resposta do detector e sistema óptico (figura 4.3).

A etapa seguinte que visa calibrar a granulometria e o grau de empacotamento entre os híbridos e o padrão é crucial para uma correcta determinação do rendimento quântico. Assim, há que garantir que o padrão e o híbrido se encontram nas mesmas condições. Para tal, faz-se incidir luz de um dado comprimento de onda, λ_{inc} , correspondente a uma energia não absorvida pela amostra, e varre-se o monocromador de emissão em torno de λ_{inc} , medindo-se a reflectância difusa do híbrido, $R_{\text{híbrido}}$, e do padrão, $R_{\text{padrão}}$ (centrada em λ_{inc}). O tamanho de grão e o empacotamento do pó é trabalhado até que as duas curvas, $R_{\text{híbrido}}$, e $R_{\text{padrão}}$, se sobreponham. Foi escolhido $\lambda_{\text{inc}}=720$ nm, por corresponder a uma energia para a qual não existe absorção por parte dos híbridos. Na figura seguinte mostra-se a reflectância difusa para o padrão e o di-uretanossil Ut(2000), com $\lambda_{\text{inc}}=720$ nm, mostrando a correcta calibração entre a granulometria e o grau de empacotamento entre a amostra híbrida e o padrão.

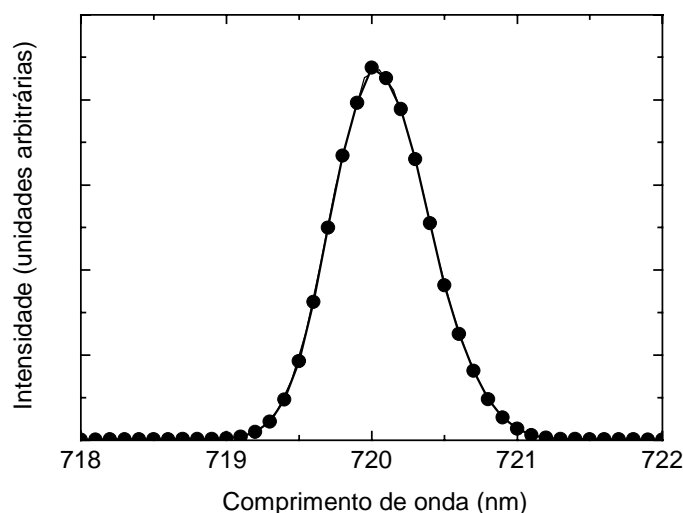


Figura II.1 – Reflectância difusa, com $\lambda_{\text{inc}}=720$ nm, do padrão KBr (linha a cheio) e do di-uretanossil Ut(2000) (-●-).

Utilizando as condições experimentais acima descritas e depois de se garantir a mesma granulometria e grau de empacotamento para o padrão e o híbrido, mediu-se a $R_{\text{híbrido}}$, $R_{\text{padrão}}$ e a emissão do híbrido, A , para diferentes comprimentos de onda de excitação. Para as matrizes não dopadas escolheram-se comprimentos de onda de excitação entre os 340 e 420 nm, correspondentes aos máximos de intensidade dos espectros de excitação monitorizados a diferentes comprimentos de onda de detecção. A diferença entre as duas curvas de reflectância permite-nos estimar o número de fótons absorvidos. Na figura II.2, apresentam-se os espectros de reflectância difusa medidos para três comprimentos de onda de excitação para o padrão e para o di-uretanossil Ut(2000). O número de fótons absorvidos pelo híbrido corresponde à zona sombreada.

Para os híbridos modificados pela incorporação de sal de európio foram acrescentados os λ_{inc} relativos à excitação de níveis do ião, nomeadamente, 395 nm (5L_6) e 465 nm (5D_2) e o máximo da BTC presente no espectro de excitação monitorizado na emissão do ião ($\lambda_{\text{emis}} \approx 616$ nm).

Finalmente a emissão dos híbridos é detectada e o rendimento quântico absoluto da emissão é calculado através da expressão II.1.

Os erros associados a esta técnica experimental foram estimados em, aproximadamente, 10 % [331]. As medidas de rendimento quântico apresentadas nesta tese

foram repetidas experimentalmente três vezes, observando um desvio padrão inferior a 10 %.

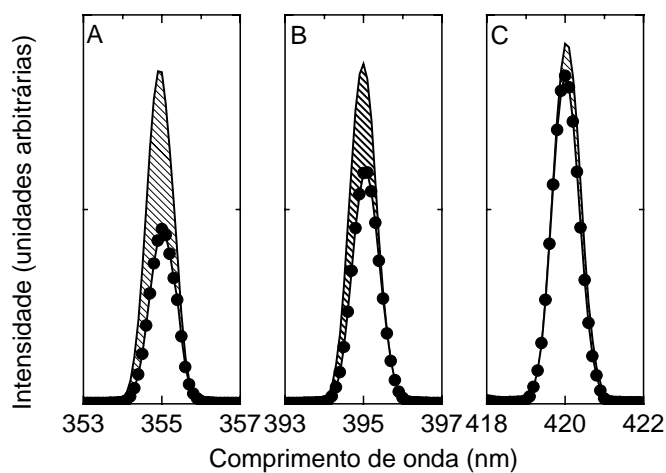


Figura II.2 – Espectros de reflectância difusa medidos para o padrão KBr (linha a cheio) e para o diuretanil Ut(2000) (-●-), correspondentes a diferentes comprimentos de onda de excitação: (A) 355 nm, (B) 395 nm e (C) 420 nm. A área tracejada corresponde ao número de fótons absorvidos.

Apêndice III

Lista de publicações resultante do trabalho realizado nesta tese

III.1 Livros

1. L.D. Carlos, **R.A. Sá Ferreira** e V. de Zea Bermudez, "Light Emission From Organic-Inorganic Hybrids Lacking Activator Centers", em *Hanbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, editado por H.S. Nalwa, American Scientific Publishers, Morth Lewis Way, California, USA, em publicação (2002).

III.2 Revistas Internacionais

2002

2. L.D. Carlos, **R.A. Sá Ferreira** e V. de Zea Bermudez, "Photoluminescent Amine Functionalised Cross-Linked Organic/Inorganic Nanohybrids", em *Organic-Inorganic Hybrids II*, (Proceedings of the International Conference on Organic-Inorganic Hybrids II, ISBN 0 9505 319 7 3, The Paint Research Association, Teddington, 2002) paper 35.

3. **R.A. Sá Ferreira**, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, C. Molina, K. Dahmouche, Y. Messaddeq e S.J. L. Ribeiro, "Room temperature visible/infrared emission and energy transfer in Nd^{3+} -based organic/inorganic nanohybrids", aceite para publicação em *J. Sol-Gel Sci. Technology* (2002).

2001

4. K. Dahmouche, L.D. Carlos, V. de Zea Bermudez, **R.A. Sá Ferreira**, A.P. Passos de Almeida, C.V. Santilli e A.F. Craievich, "Structural Modeling of Eu^{3+} -based Siloxane-Poly(ethylene oxide) nanohybrids", *J. Mater. Chem.* **11(12)**, 3249-3257 (2001).
5. **R. A. Sá Ferreira**, L. D. Carlos, R. R. Gonçalves, S. J. L. Ribeiro e V. de Zea Bermudez, "Energy Transfer Mechanisms and Emission Quantum Yields in Eu^{3+} -Based Siloxane-Poly(oxyethylene) Nanohybrids", *Chem. Mater* **13(9)**, 2991-2998 (2001).
6. Luís D. Carlos, **Rute A. Sá Ferreira**, Verónica de Zea Bermudez, Luciano A. Bueno, Celso Molina, Younes Messaddeq e Sidney J.L. Ribeiro, "Coordenação Local do Eu(III) em Híbridos Orgânicos/Inorgânicos Emissores de Luz Branca", *Química Nova*, **24**, 453-459 (2001).
7. L. D. Carlos, **R. A. Sá Ferreira**, V. de Zea Bermudez e S. J. L. Ribeiro, "Amine Functionalized Cross-Linked Hybrid Full Color Phosphors Lacking Metal Activator Ions", *Adv. Func. Mater.* **11(2)**, 111-114 (2001).

2000

8. L.D. Carlos, **R.A. Sá Ferreira**, V. de Zea Bermudez, I. Orion e J. Rocha, "Sol-Gel Derived Nanocomposites Hybrids for full Colour Displays", *J. Lumin.*, **87-89**, 702 (2000).
9. L. D. Carlos, Y. Messaddeq, H. F. Brito, **R. A. Sá Ferreira**, V. de Zea Bermudez e S. J. L. Ribeiro, "Full Colour Phosphors From Eu(III)-Based Organosilicates", *Adv. Mater.*, **12**, 594-598 (2000).
10. L. D. Carlos, **R.A. Sá Ferreira** e V. de Zea Bermudez, "An Intra- Nd^{3+} Visible to Infrared Conversion Process in Hybrid Xerogels", *Electrochimica Acta*, **45**, 1555-1560 (2000).

1999

11. L. D. Carlos, **R.A. Sá Ferreira**, V. de Zea Bermudez, Celso Molina, Luciano A. Bueno e Sydney J.L. Ribeiro, "Green, Blue and Red Light Emission of Eu(III)-Based Hybrids Xerogels", *Phys. Rev. B*, **60**, 10042-10053 (1999).
12. L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez e **R.A. Sá Ferreira**, "Multi-Wavelength Europium-Based Hybrid Phosphors", *J. of Non-Crystalline Solids*, **247**, 203-208 (1999).
13. **R.A. Sá Ferreira**, L.D. Carlos e V. de Zea Bermudez, "Excitation Energy Dependence of Luminescent Sol-gel Organically Modified Silicates", *Thin Solid Films* **343**, 476-480 (1999).
14. L.D. Carlos, V. de Zea Bermudez, **R.A. Sá Ferreira**, L. Marques e M. Assunção, "Sol-Gel Derived Urea Cross-Linked Organically Silicates. 2. Blue Light Emission.", *Chem. Mater.* **11**, 581-588 (1999).

Bibliografia

- [1] H. Schmidt, A. Kaiser, H. Patzelt e H. Sholze, J. Phys. Colloq. **C9**, 275 (1982).
- [2] D Avnir, D. Levy e R. Reisfeld, J. Phys. Chem. **88**, 5956 (1984).
- [3] G. L. Wilkes, B. Orlor e H. Huang, Polym. Prepr. **26**, 300 (1985).
- [4] H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids **73**, 681 (1985).
- [5] J. Livage, M. Henry e C. Sanchez, Prog. Solid State Chem. **18**, 259 (1988).
- [6] C. J. Brinker e G. W. Scherer, *Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA, (1990).
- [7] A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto e Y. Imai, J. Mater. Chem. **2**, 679 (1992).
- [8] Y. Chujo e T. Saegusa, Adv. Polym. Sci. **100**, 11 (1992).
- [9] B. Novak, Adv. Mater. **5**, 422 (1993).
- [10] *Proceedings of the First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials*, editado por C. Sanchez e F. Ribot, Special issue of New J. Chem. **18** (1994).
- [11] C. Sanchez e F. Ribot, New J. Chem. **18**, 1007 (1994).
- [12] U. Schubert e N. Hüsing, A. Lorenz, Chem. Mater. **7**, 2010 (1995).
- [13] D. A. Loy e K. J. Shea, Chem.Rev. **95**, 1431 (1995).
- [14] J. Wen e G.L. Wikes, Chem. Mat. **8**, 1667 (1996).
- [15] P. Judeinstein e C. Sanchez, J. Mater. Chem. **6**, 511 (1996).
- [16] R. J. P. Corriu e D. Leclercq, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **35**, 1420 (1996).
- [17] C. Sanchez, F. Ribot e B. Lebeau, J. Mater. Chem. **9**, 35 (1999).
- [18] S. I. Stupp e P. V. Braun, Science **277**, 1242 (1999).
- [19] P. V. Braun, P. Osenar, V. Tohver, S. B. Kennedy e S. I. Stupp, J. Am. Chem. Soc. **121**, 7302 (1999).

-
- [20] *Better Ceramics Through Chemistry VI*, editado por A. K. Cheetham, C. J. Brinker, M. L. Macartney, C. Sanchez, D. W. Schaefer e G. L. Wilkes, Materials Research Society Series, Pittsburgh PA **346** (1994).
- [21] *Better Ceramics Through Chemistry VII: Organic/Inorganic Hybrid Materials*, editado por B. K. Coltrain, C. Sanchez, D. W. Schaefer e G. L. Wilkes, Materials Research Society Series, Pittsburgh PA **435** (1996).
- [22] *Hybrid Materials*, editado por R. Laine, C. Sanchez, C. J. Brinker e E. Gianellis, Materials Research Society Series, Pittsburgh, PA **519** (1998).
- [23] *Organic/Inorganic Hybrid Materials II*, editado por L. C. Klein, L. F. Francis, M. R. De Guire e J. E. Mark, Materials Research Society Series, Pittsburgh, PA **576** (1999).
- [24] *Organic/Inorganic Hybrid Materials-2000*, editado por R. M. Laine, C. Sanchez, C. J. Brinker e E. Gianellis, Materials Research Society Series, Pittsburgh, PA **628** (2000).
- [25] *Sol-Gel Optics I*, editado por J. D. Mackenzie e D. R. Ulrich, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **1328** (1990).
- [26] *Sol-Gel Optics II*, editado por J. D. Mackenzie, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **1758** (1992).
- [27] *Sol-Gel Optics III*, editado por J. D. Mackenzie, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **2288** (1994).
- [28] *Seventh International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels*, Special issue of J. Sol-Gel Sci. Tech. **2** (1994).
- [29] D. Avnir, S. Braun, O. Lev, D. Levy e M. Ottolenghi, em *Sol-Gel Optics, Processing and Applications* editado por L. Klein, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands 539 (1994).
- [30] *Hybrid Organic-Inorganic Materials*, editado por L. L. Klein e C. Sanchez, Special issue of J. Sol-Gel Sci. Tech. **5** (1995).
- [31] *Hybrid Organic-Inorganic Composites*, editado por J. E. Mark, ACS Series, Washington DC **585** (1995).
- [32] D. Avnir, Acc. Chem. Res. **28**, 328 (1995).
- [33] *Sol-Gel Optics IV, J.D. Mackenzie*, editado por SPIE – The International Society of Optical Engineering – Series, Bellingham, WA **3136** (1997).
-

- [34] *Organic-Inorganic Hybrids for Photonics*, editado por L. Hubert e S. I. Najafi, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **3469** (1998).
- [35] K. Moller e T Bein, Chem. Mater. **10**, 2950 (1998).
- [36] B. Lebeau e C. Sanchez, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **4**, 11 (1999).
- [37] *Sol-Gel Optics V*, editado por B. S. Dunn, E. J. A. Pope, H. K. Schmidt e M. Yamane, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **3943** (2000).
- [38] C. Sanchez e B. Lebeau, em *Hybrid Organic-Inorganic Materials*, editado por D. A. Loy, Materials Research Society Bull. **26**, 377 (2001).
- [39] P. Gomez-Romero, Adv. Mater. **13**, 163 (2001).
- [40] A. Stein, B. J. Melde e R. C. Schroden, Adv. Mater. **12**, 1403 (2000).
- [41] G. Férey, Chem. Mater. **13**, 3084 (2001).
- [42] B. J. Scott, G. Wirnsberger e G. D. Stucky, Chem. Mater. **13**, 3140 (2001).
- [43] Y. Chujo e R. Tamaki, em *Hybrid Organic-Inorganic Materials*, editado por D. A. Loy, Materials Research Society Bull. **26**, 389 (2001).
- [44] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer e V. Cabuil, Chem. Mater. **13**, 3061 (2001).
- [45] T. Keeling-Tucker e J. D. Brennan, em special issue on Hybrid Organic-Inorganic Materials Chem. Mater. **13**, 3331 (2001).
- [46] W. H. Green, K. P. Le, J. Grey, T. T. Au e M. J. Sailor, Science **276**, 1826 (1997).
- [47] J. Lin e K. Baerner, Mater. Lett. **46**, 86 (2000).
- [48] B. Arkles, em *Hybrid Organic-Inorganic Materials*, editado por D. A. Loy, Materials Research Society Bull. **26**, 402 (2001).
- [49] G. Schottner, Chem. Mater. **13**, 3422 (2001).
- [50] E. Jeong Cho e F. V. Bright Analytical Chem. **74**, 1462 (2002).
- [51] D. R. Uhlmann e G. Teowee, J. Sol-Gel Sci. Technol. **13**, 153 (1998)
- [52] J. D. Mackenzie e E. P. Bescher, J. Sol-Gel Sci. Technol. **13**, 371 (1998).
- [53] K. Rose, em *Organosilicon Chemistry II*, editado por N. Auner e J. Weis, VCH, Weinheim, Germany **649** (1995).
- [54] M. Lüling, Injection Moulding Int. **41** (1998).
- [55] B. Arkles, D. Berry e L. Figge, US Patent No 5,853,808 (1998).

-
- [56] J. Sharma, D. Berry, R. Composto e H. Dai, *J. Mater. Res.* **14**, 990 (1999).
- [57] Kerasep™ nanofiltering membranes, produzido por *Orelis-Rhodia*.
- [58] M. Chatry, M. Henry, C. Sanchez e M. In, Patent WO 9305875 (1991).
- [59] Aldrich, Fluka, Sigma e Supelco 250 (Chiral Products Catalog 1997).
- [60] I. Hazan e M. Rummel, US Patent No 5, 162, 426 (1992).
- [61] J. Genz, em *Proceedings of the 3rd International Conference on Coated Glass (3rd -ICCG)* editado por H. A. Meinema, C. I. M. A. Spee e M. A. Aegerter, Universal Press, Veenendaal, The Netherlands 537 (2000).
- [62] T. Itoh, S. Matsuda e K. Shimizu, *Toshiba Rev.* **45**, 831 (1990).
- [63] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **178**, 302 (1994).
- [64] *Proceedings of the 3rd International Conference on Coated Glass (3rd -ICCG)* editado por H. A. Meinema, C. I. M. A. Spee e M. A. Aegerter, Universal Press, Veenendaal, The Netherlands (2000).
- [65] A. Shirakura, Development of Easy-to-Recycle Coloured Glass Bottles, Product Information, Kirin Brewery Co. Ltd., Yokohama, Japão (2000).
- [66] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [67] S. S. Iyer e Y.-H. Xie, *Science* **260**, 40 (1993).
- [68] W. L. Wilson, P. F. Szajowski e L. E. Brus, *Science* **262**, 1242 (1993).
- [69] D.A. Miller, *Nature* **378**, 238 (1995).
- [70] J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty e B. A. Korgel, *Science* **287**, 1481 (2000).
- [71] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzó e F. Priolo, *Nature* **408**, 440 (2000).
- [72] J.-P. Boilot, F. Chaput e T. Gacoin, *Verre* **6**, 22 (2000).
- [73] V. Ptatschek, B. Schreder, K. Herz, U. Hilbert, W. Ossau, G. Schottner, O. Rahaüser, T. Bischof, G. Lermann, A. Materny, W. Kiefer, G. Bacher, A. Forchel, D. Su, M. Giersig, G. Müller e L. Spanhel, *J. Phys. Chem. B* **101**, 44 (1997).
- [74] G. Schottner, W. Grond, L. Kümmerl e D. Haarer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2**, 657 (1994).
- [75] T. Jin, S. Inoue, K. Machida e G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 4054 (1997).
- [76] S. D. Burnside, V. Shklover, C. A. Barbe, K. Brooks, P. Comte, F. Arendse-Duriaux, M. Jirousek e M. Graetzel, em *Hybrid Materials*, editado por R. Laine, C.
-

Sanchez, C. J. Brinker e E. Gianellis, Materials Research Society Series, Pittsburgh, PA **519**, 59 (1998).

[77] H. Li, S. Inoue, D. Ueda, K. Machida e G. Adachi, Electrochem. Solid State Lett. **2**, 354 (1999).

[78] M. Faloss, M. Canva, P. Georges, A. Brun, F. Chaput e J.-P. Boilot, Appl. Opt. **36**, 6760 (1997).

[79] B. Schaudel, C. Guermeur, C. Sanchez, K. Nakatani e J. Delaire, J. Mater. Chem. **7**, 61 (1997).

[80] C. Sanchez e B. Lebeau, Pure Appl. Opt. **5**, 689 (1996).

[81] B. Lebeau, C. Sanchez e S. Brasselet, J. Zyss, Chem. Mater. **9**, 1012 (1997).

[82] M. Canva, B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, F. Bentivegna, M. Brunel, M. Falloss, P. Georges, A. Brun, J.-P. Boilot e Y. Lévy, em *Organic-Inorganic Hybrids for Photonics*, editado por L. Hubert e S. I. Najafi, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **3469**, 164 (1998).

[83] H. K. Kim, S.-J. Kang, S.-K. Choi, Y.-H. Min e C.-S. Yoon, Chem. Mater. **11**, 779 (1999).

[84] F. Chaumel, H.W. Jiang e A. Kakkar, Chem. Mater. **13**, 3389 (2001).

[85] C. Rottman, G. Grader, Y. DeHazan, S. Melchior e D. Avnir, J. Am. Chem. Soc. **121**, 8533 (1999).

[86] C. M. McDonagh, A. M. Shields, A. K. McEvoy, B. D. MacCraith e J. F. Gouin, J. Sol-Gel Sci. Technol. **13**, 207 (1998).

[87] P. Lavin, C. M. McDonagh e B. D. MacCraith, J. Sol-Gel Sci. Technol. **13**, 641 (1998).

[88] K. Rose, V. Matejec, M. Hayer e M. Pospisilova, J. Sol-Gel Sci. Technol. **13**, 729 (1998).

[89] T. Dantas de Moraes, F. Chaput, J.-P. Boilot, K. Lahlil, B. Darracq e Y. Lévy, Adv. Mater. **11**, 107 (1999).

[90] S. Motakef, J. M. Boulton e D. R. Uhlmann, Opt. Lett. **19**, 1125 (1994).

[91] C. Roscher, R. Buestrich, P. Dannberg, O. Rösch e M. Popall, em *Hybrid Materials*, editado por R. Laine, C. Sanchez, C. J. Brinker e E. Gianellis, Materials Research Society Series, Pittsburgh, PA **519**, 239 (1998).

-
- [92] K. K. Li, E. J. Salley, P. Salley, M. J. Tabasky, J. Zhao e C.-Y. Li, em *Organic-Inorganic Hybrids for Photonics*, editado por L. Hubert e S. I. Najafi, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **3469**, 58 (1998).
- [93] A. B. Seddon e A. Adamjee, em *Organic-Inorganic Hybrids for Photonics*, editado por L. Hubert e S. I. Najafi, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **3469**, 108 (1998).
- [94] S. I. Najafi, T. Touam, R. Sara, M. P. Andrews e M. A. Fardad, *Jornal of Lightwave Technol.* **16**, 1640 (1998)
- [95] R. Buestrich, F. Kahlenberg, M. Popall, P. Dannberg, R. M.-Fiedler e O. Rösch, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **20**, 181 (2001).
- [96] B. Dunn e J. I. Zink, *J. Mater. Chem.* **1**, 903 (1991).
- [97] M. P. Andrews, em *Integrated Optics Devices: Potential for Commercialization*, editado por S. I. Najafi e M. N. Armenise, SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **2997**, 48 (1997).
- [98] A. B. Seddon, em *Sol-Gel and Polymer Photonic Devices; Critical Review of Optical Science and Technology Series* - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA **CR68**, **143** (1997).
- [99] A. B. Seddon, *IEEE Proc. Circuits Devices Syst.* **145**, 369 (1998).
- [100] H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke e M. Mennig, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19**, 39 (2000).
- [101] L. D. Carlos, V. De Zea Bermudez, M. C. Duarte, M. M. Silva, C. J. Silva, M. J. Smith, M. Assunção e L. Alcácer, em *Physics and Chemistry of Luminescent Materials VI*, editado por C. Ronda e T. Welker, *Electrochemical Soc. Proc.*, San Francisco **97-29**, 352 (1998).
- [102] V. De Zea Bermudez, L. D. Carlos, M. C. Duarte, M. M. Silva, C. J. Silva, M. J. Smith, M. Assunção e L. Alcácer, *J. Alloys and Compounds* **275-277**, 21 (1998).
- [103] V. Bekiari e P. Lianos, *Langmuir* **14**, 3459 (1998).
- [104] V. Bekiari e P. Lianos, *Chem. Mater.* **10**, 3777 (1998).
- [105] B. Alonso, J. Maquet, B. Viana e C. Sanchez, *New J. Chem.* **22**, 935 (1998).
- [106] S. J. L Ribeiro, K. Dahmouche, C. A. Ribeiro, C. V. Santilli e S. H. J. Pulcinelli, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **13**, 427 (1998).
-

- [107] L. D. Carlos, V. De Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. Marques e M. Assunção, *Chem. Mater.* **11**, 581 (1999).
- [108] R.A. Sá Ferreira, L.D. Carlos e V. de. Zea Bermudez, *Thin Solid Films* **470**, 343 (1999).
- [109] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, I. Orion, V. de Zea Bermudez e J. Rocha, *J. Lumin.*, **87-89**, 702 (2000).
- [110] V. Bekiari, E. Stathatos, P. Lianos, U. L. Stangar, B. Orel e P. Judeinstein, *Chem. Mater.* **12**, 3095 (2000).
- [111] Y. Uchida, Y.-I. Nobu, I. Momiji e K. Matsui, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **19**, 705 (2000).
- [112] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, *Adv. Func. Mater.* **2**, 111 (2001).
- [113] V. Bekiari, E. Stathatos, P. Lianos, U. L. Stangar, B. Orel e P. Judeinstein, *Monatsh fur Chemie* **132**, 97 (2001).
- [114] T. Brankova e P. Lianos, em publicação.
- [115] Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang e A. J. Heeger, *Nature* **397**, 414 (1999).
- [116] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund e W. R. Salaneck, *Nature* **397**, 121 (1999).
- [117] J. Feng, F. Li, W. Gao, S. Liu, Y. Liu e Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3947 (2001).
- [118] K. Dahmouche, M. C. Gonçalves, C. V. Santilli, V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos e A. F. Craievich, *Nuclear Instruments Physics Research B*, submetido.
- [119] V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, L. Alcácer, *Chem. Mater.* **569**, 11 (1999).
- [120] L.D. Carlos, R.A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials*, editado por American Scientific Publishers, submetido.
- [121] G.F. de Sa, O.L. Malta, C. De Mello Donega, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa Cruz e E.F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.* **195**, 165 (2000).
- [122] L. R. Matthews e E. T. Knobbe, *Chem. Mater.* **5**, 1697 (1993).
- [123] V. C. Costa, M. J. Lochhead e K. L. Bray, *Chem. Mater.* **8**, 783 (1996).
- [124] A. C. Franville, D. Zambon, R. Mahiou, S. Chou, Y. Troin e J. C. Cousseins, *J. Alloys and Compd.* **275-277**, 831 (1998).

-
- [125] V. Bekiari, P. Lianos e P. Judeinstein, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 310 (1999).
- [126] H. Li, S. Inoue, K. Machida e G. Adachi, *Chem. Mater.* **11**, 3171 (1999).
- [127] P. A. Tanner, B. Yan e H. Zhang, *J. Mater. Sci.* **35**, 4325 (2000).
- [128] A. C. Franville, D. Zambon e R. Mahiou, *Chem. Mater.* **12**, 428 (2000).
- [129] D. Dong, S. Jiang, Y. Men, X. Ji e B. Jiang, *Adv. Mater.* **12**, 646 (2000).
- [130] G. Yu, Y. Liu, X. Wu, D. Zhu, H. Li, L. Jin e M. Wang, *Chem. Mater.* **12**, 2537 (2000).
- [131] L. D. Carlos, R.A. Sá Ferreira, J.P. Rainho e V. de Zea Bermudez, submetido.
- [132] V. Bekiari e P. Lianos, *Adv. Mater.* **12**, 1603 (2000).
- [133] S. M. Gomes Correia, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, M. M. Silva, S. Barros e M. J. Smith, aceite para publicação em *Ionics* (2002).
- [134] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira e V. de Zea Bermudez, *Electrochim. Acta* **45**, 1467 (2000).
- [135] R.A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, C. Molina, K. Dahmouche, Y. Messaddeq e S.J. L. Ribeiro, aceite para publicação em *J. Sol-Gel Sci. Technology* (2002)
- [136] L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez e R. A. Sá Ferreira, *J. Non-Cryst. Solids* **247**, 203 (1999).
- [137] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. De Zea Bermudez, C. Molina, L. A. Bueno e S. J.L. Ribeiro, *Phys. Rev. B* **60**, 10042 (1999).
- [138] L. D. Carlos, Y. Messaddeq, H. F. Brito, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez e S. J. L. Ribeiro *Adv. Mater.* **12**, 594 (2000).
- [139] C. Molina, S. J. L. Ribeiro, K. Dahmouche, C. V. Santilli e A. F. Craievich, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **19**, 615 (2000).
- [140] V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, C. Molina, K. Dahmouche e S. J. L. Ribeiro, *J. Phys. Chem. B* **105**, 3378 (2001).
- [141] R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, R. R. Gonçalves, S. J. L. Ribeiro e V. de Zea Bermudez, *Chem. Mater.* **13**, 2991 (2001).
- [142] K. Dahmouche, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, R.A. Sá Ferreira, C. V. Santilli e A. F. Craievich, *J. Mater. Chem.* **11**, 3249 (2001).
-

- [143] Luís D. Carlos, Rute A. Sá Ferreira, Verónica de Zea Bermudez, Luciano A. Bueno, Celso Molina, Younes Messaddeq, Sidney J.L. Ribeiro, *Quim. Nova* **24**, 11 (2001).
- [144] A. Bril e H.A. Klasens, *Philips Res. Rep.* **10**, 305 (1955).
- [145] H.A. Klasens e A. Bril, *Acta Electronica* **2**, 143 (1957).
- [146] G. Blasse e B.C. Grabmaier, em *Luminescent Materials*, editado por Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [147] B. Viana, E. Cordoncillo, C. Philippe, C. Sanchez, F. Javier e P. Escribano, em *Proceedings of the SPIE* (The International Society for Optical Engineering) vol. **3943** p. 128-38 (2000).
- [148] M. Lecomte, B. Viana, C. Sanchez, *J. Chem. Phys.*, **88**, 39 (1991).
- [149] B. Viana, N. Koslova, P. Aschehoug e C. Sanchez, *J. Mat. Chem.* **5**, 719 (1995).
- [150] C. Sanchez, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2**, 161 (1994).
- [151] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 31 (1988).
- [152] A.B. Ellis, M.J. Geselbracht, B.J. Johnson, G.C. Lisenky e W.R. Robinson, em *Teaching General Chemistry: A Materials Science Companion*, American Chemical Society (1993).
- [153] H. Schmidt, em *Better Ceramics Through Chemistry I*, editado por C. J. Brinker, D.E. Clark e D.R. Ulrich, North Holland, New York **327** (1984).
- [154] S. Motakef, S. Suratwala, R.L. Roncone, J.M. Boulton, G. Teowee, G.F. Neilson, D.R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* **178**, 31 (1994).
- [155] M. Armand, C. J. Poinsignon, J.-Y. Sanchez, V. De Zea Bermudez, U.S. Pat., 5,283,310 (1994).
- [156] M. M. Silva, V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, A. P. Passos de Almeida e M. J. Smith, *J. Mater. Chem.* **9**, 1735 (1999).
- [157] A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover, New York (1994).
- [158] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Adisson Wesley, New York (1969).
- [159] S. C. Moss, em *Physics of Disordered Materials*, editado por D. Adler, H. Fritzche e S. Ovshinsky, Plenum Press, London, p. 213 (1985).
- [160] A.R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Willey & Sons, New York, p. 606 (1984).

-
- [161] D. E. Rodrigues, A. B. Brennan, C. Betrabet, B. Wang e G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* **4**, 1437 (1994).
- [162] K. Jordens e G. Wilkes, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **37**, 177 (2000).
- [163] K. Jordens e G. Wilkes, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **37**, 145 (2000).
- [164] G. Beaucage, T. A. Ulibarri, E. P. Black e D. W. Schaefer, em *Hybrid Organic-Inorganic Composites*, editado por J. E. Mark, ACS Series, Washington, DC **585**, p.97 (1995).
- [165] I. Krakovsky, H. Urakawa, K. Kajiwara e S. Kohjiya, *J of Non. Cryst. Solids* **231**, 31 (1998).
- [166] N. Maene, B. N. Nair, P. D'Hooge, S. I. Nakao e K. Keizer, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **12**, 117 (1998).
- [167] P. Judenstein, J. Titman, M. Stamm e H. Schmidt, *Chem. Mater.* **6**, 127 (1994).
- [168] H. Schmidt, M. Popall, F. Rousseau, C. Poinson, M. B. Armand e J-Y. Sanchez, em *Proceedings of the Second International Symposium on Polymer Electrolytes*, editado por B. Scrosati, Elsevier Applied Science, London, p. 325. (1989)
- [169] F. Rousseau, Tese de doutoramento, Universidade de Grenoble, França (1990).
- [170] F. Rousseau, C. Poinson, J. Garcia e M. Popall, *Chem. Mater.* **7**, 828 (1995).
- [171] C. Sanchez e M. In J. Non. Cryst. Solids **147**, 1 (1992).
- [172] B. K. Coltrain, C. J. T. Landry, J. M. O. O'Reilly, A. M. Chamberlain, G. A. Rakes, J. S. Sedita, L. W. Kelts, M. R. Landry e V. K. Long, *Chem. Mater.* **5**, 1445 (1993).
- [173] V. Dessolve, E. Lafontain, J.P. Bayle, P. Judeinstein, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **435**, 475 (1996).
- [174] W. H. T. Davidson, *J. Chem. Soc.* **3270** (1955).
- [175] Y. Kuroda e M. Kubo, *J. Polym. Sci.* **36**, 453 (1959).
- [176] H. F. White e C. M. Lovell, *J. Polym. Sci.* **41**, 369 (1959).
- [177] T. Yoshihara, H. Tadokoro e S. Murahashi, *J. Chem. Phys.* **41**, 2902 (1964).
- [178] H. Matsuura, T. Miyazawa e K. Machida, *Spectrochim. Acta* **29A**, 771 (1973).
- [179] H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara e S. Murahashi, *Makromol. Chem.* **74**, 109 (1964).
- [180] H. Matsuura e T. Miyazawa, *Spectrochim. Acta* **23A**, 2433 (1967).
- [181] T. Miyazawa, K. Fukushima e Y. Ideguchi, *J. Chem. Phys.* **37**, 2764 (1964).
-

- [182] Y. Kuroda e M. Kubo, *J. Polym. Sci.* **26**, 323 (1957).
- [183] H. Matsuura e T. Miyazawa, *J. Polym. Sci.* **7(A-2)**, 1735 (1969).
- [184] K. Machida e T. Miyazawa, *Spectrochim. Acta* **20**, 1865 (1964).
- [185] J. L. Koenig e A. C. Angood, *J. Polym. Sci.* **8(A-2)**, 1787 (1970).
- [186] K-J. Liu e J. L. Parsons, *Macromolecules* **2**, 529 (1969).
- [187] Y. Takahashi e H. Tadokoro, *Macromolecules* **6**, 672 (1973).
- [188] *Solid State Electrochemistry, Chemistry of Solid State*, editado por Peter Bruce.
- [189] A. Yamagushi, T. Miyazawa, T. Shimanouchi e S. Mizushima, *Spectrochim. Acta* **10**, 170 (1957).
- [190] Z. Hadzi, J. Kidric, Z. V. Knezevic e B. Barlic, *Spectrochim. Acta* **32 A**, 693 (1976).
- [191] Y. Mido, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 1503 (1972).
- [192] Y. Mido, *Spectrochim. Acta* **29 A**, 431 (1972).
- [193] L. V. Sudha e D. N. Sathyanarayana, *J. Mol. Struct.* **125**, 89 (1984).
- [194] G. E. Myers, *J. Appl. Polym. Sci.* **2**, 747 (1981).
- [195] S. S. Jada, *J. Appl. Polym. Sci.* **35**, 1573 (1988).
- [196] M. Iijima, S. Ukishima, K. Iida, Y. Takahashi e E. Fukada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L65 (1995).
- [197] D. J. Skrovanek, S. E. Howe, P. C. Painter e M. M. Coleman, *Macromolecules* **18**, 1676 (1985).
- [198] D. J. Skrovanek, P. C. Painter e M. M. Coleman, *Macromolecules* **19**, 699 (1986).
- [199] M. M. Coleman, K. H. Lee, D. J. Skrovanek e P. C. Painter, *Macromolecules* **19**, 2149 (1986).
- [200] H. S. Lee, Y. K. Wang e S. L. Hsu, *Macromolecules* **20**, 2089 (1987).
- [201] H. S. Lee, Y. K. Wang, W. J. Macknight e S. L. Hsu, *Macromolecules* **21**, 270 (1988).
- [202] M. M. Coleman, D. J. Skrovanek, J. Hu e P. C. Painter, *Macromolecules* **21**, 59 (1988).
- [203] V. V. Zharkov, A. G. Strikovskiy e T. E. Verteletskaya, *Polymer* **34**, 938 (1993).
- [204] R. H. Bradley, I. Mathieson e K. M. Byrne, *J. Mater. Chem.* **7**, 2477 (1997).
- [205] J. S. Church, G. L. Corino e A. L. Woodhead, *J. Mol. Struct.* **440**, 15 (1998).
- [206] T. Miyazawa, T. Shimanouchi e S.-I Mizushima, *J. Chem. Phys.* **24**, 408 (1956).

-
- [207] W. B. Person e G. Zerbi, *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdão (1982).
- [208] E. Stathatos, P. Lianos, U.L. Stangar, B. Orel e P. Judenstein, *Langmuir* **16**, 8672 (2000).
- [209] Å. Wendsjö, J. Lindgren e C. Paluszkiwicz, *Electrochim. Acta*, **37(9)**, 1689 (1992).
- [210] Å. Wendsjö, J. Lindgren, J.O. Thomas e G.C. Farrington, *Solid State Ionics*, **53-56**, 1077 (1992).
- [211] D. H. Jonhston e D.F. Shriver, *Inorg. Chem.* **32**, 1045 (1993).
- [212] T. Takagahara e K. Takeda, *Phys. Rev. B* **46**, 15578 (1992).
- [213] G. Allan, C. Delerue e M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **48**, 7951 (1993).
- [214] Y. Kanemitsu, K. Susuki, S. Kyushin e H. Matsumoto, *Phys. Rev. B* **51**, 13103 (1995).
- [215] A.O. Konstantinov, A. Henry, C.I. Harry e E. Janzén, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2250 (1995).
- [216] L.W. Beck, T. Xu, J.B. Nicholas e J.F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 11594 (1995).
- [217] R.A. Street, *Adv. in Phys.* **30**, 593 (1981).
- [218] Y. Kanemitsu e S. Okamoto, M. Otobe e S. Oda, *Phys. Rev B* **55**, 7375 (1997).
- [219] L.W. Wang, *J. Phys, Chem. B* **100**, 2394 (1994).
- [220] P. Proot, C.Delerue, G. Allan, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1948 (1992).
- [221] S. Sinha, S. Banerjee e B.M. Arora, *Phys. Rev B* **49**, 5706 (1994).
- [222] J. Shah, A. Pinczuk e F.B. Alexander, *Solid State Com.* **42**, 717 (1982).
- [223] T. Jüstel, H. Nikol e C. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 3084 (1998).
- [224] M. S. Wrighton, D. S. Gingley e D. L. Morse, *J. Phys. Chem.* **78**, 2229 (1974).
- [225] N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Philips, Y. A. R. R. Kessenger, S. C. Moratti, A. B. Holmes e R. H. Friend, *Chem. Phys. Lett.* **241**, 89 (1995).
- [226] T. Schmidt, K. Lischka e W. Zulehner, *Phys. Rev. B* **45(16)**, 8989 (1992)
- [227] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, Inc., New York (1990).
- [228] K. Maeda, *Phys. Chem. Solids* **26**, 595 (1964).
-

- [229] H. Koyama, T. Ozaki e N. Koshida, *Phys. Rev B* **52**, R11561 (1995).
- [230] K. S. Zhuravlev, A. M. Gilinsky e A.Yu. Kobitsky, *Appl. Phys. Lett.* **73**(20), 2965 (1998).
- [231] V.P. Bondarenko, V.E. Borisenko, A.M. Dorofeev, I.N. Germanenko e S.V. Gaponenko, *J. Appl. Phys.* **75**(5), 2727 (1994).
- [232] Wei-Chunh Chen, B.J. Feldman, J. Bajaj, Fei-Ming Tong e G.K. Wong, *Solid State Comm.* **38**, 357 (1981).
- [233] J. Shah e P.M. Bridenbaugh, *Solid State Comm.* **34**, 101 (1980).
- [234] Rusli, J. Robertson e G.A.J. Amaratunga, *J. Appl. Phys.* **80**(5), 2998 (1996).
- [235] S.V. Chernvshov, E.I. TeruKov, V.A. Vassilyev e A.S. Volkov, *J. Non-Cryst. Solids* **134**, 218 (1991).
- [236] F. Williams, *Phys. Stat. Sol.* **25**, 493 (1968).
- [237] M. Ptrokes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Friedersdorf e P.C. Searson, *Phys. Rev B* **45**, 13788 (1992).
- [238] S. N. Kuznetsov, V. B. Piculev, Y. E. Gardin, I. V. Klimov e V. A. Gurtov, *Phys. Rev B* **51**, 1601 (1995).
- [239] A. Serpi e P. M. Serpi, *J. Lumin.* **8**, 261 (1974).
- [240] P. M. Serpi, A. Rucci e A. Serpi, *J. Lumin.* **9**, 488 (1975).
- [241] G. Bertz e H. Tributsch, *Solid State Ionics - Difusion & Reaction* **28-30**, 1197 (1988).
- [242] K. Kuldová, A. Corval, H. P. Trommsdorff e J. M. Lehn, *J. Phys. Chem.* **101**, 6850 (1997).
- [243] M. Bräuer, M. Mosquera, J.L. Perez-Lustres, F. Rodríguez-Prieto, *J. Phys. Chem. A* **102**, 10736 (1998).
- [244] P.-T. Chou, G.R. Wu, C.Y. Wei, C.C. Cheng, C.P. Chang, F.T. Hung, *J. Phys. Chem. A* **104**, 7818 (2000).
- [245] J.F. Haw, T. Xu, J.B. Nicholas e P.W. Goguen, *Nature* **389**, 832 (1997).
- [246] I.S. Afanassyev, N.K. Moroz, I.A. Belitsky, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6804 (2000).
- [247] As medidas de impedância complexa do di-ureiasil U(2000) e respectiva diamina foram efectuadas pela Prof.^a Doutora Maria Manuela Silva, no Departamento de Química, da Universidade do Minho.

-
- [248] V. De Zea Bermudez, Tese de Doutoramento, *Institut de Chimie de Grenoble*, França (1992).
- [249] N. Matsumoto, *Advances in Chemistry Series 224*, ACS: Washington DC., (1990).
- [250] S. M. Prokes, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3244 (1995).
- [251] B.A. Wilson, *Phys. Rev. B* **23**, 3102 (1981).
- [252] J. M. Perez, J. Villalobos, P. McNeill, J. Prasad, R. Cheek, J. Kelber, J. P. Estera, P. D. Stevens e R. Glosser, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 563 (1992).
- [253] S. M. Ptokes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Friedersdorf e P. C. Searson, *Phys. Rev B* **45**, 13788 (1992).
- [254] D. A. Papaconstantopoulos e E. N. Economou, *Phys. Rev. B* **24**, 7233 (1981).
- [255] G. G. Qin, X. S. Liu, S. Y. Ma, J. Lin, G. Q. Yao, X. Y. Lin e K. X. Lin, *Phys. Rev B* **55**, 12876 (1997).
- [256] T. Ito, T. Otha e A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1 (1992).
- [257] J. H. Stathis e M.A. Kastner, *Phys. Rev. B* **35**, 2972 (1992).
- [258] D.I. Griscom, *J. Ceramic Soc. Japan* **99**, 923 (1991).
- [259] A.N. Trukhin, M. Goldberg, J. Jansons, H.J. Fitting e I.A. Tale, *J. Non. Cryst. Solids* **223**, 114 (1998).
- [260] L. Skuja, *J. Non. Cryst. Solids* **239**, 16 (1998).
- [261] H.Z. Song e X.M. Bao, *Phys. Rev. B* **55**, 6988 (1997).
- [262] L.N. Skuja, A.N. Streletsky e A.B. Pakovich, *Solid State Comm.* **50**, 1069 (1984).
- [263] I.S. Altman, D. Lee, J.D. Chung, J. Song e M. Choi, *Phys. Rev. B* **63**, 161402 (2000).
- [264] S.P. Depinna, B.C. Cavenett e W.E. Lamb, *Phil. Mag.* **47**, 99 (1982).
- [265] F. Boulitrop e D.J. Dunstan, *Phys. Rev. B* **28(10)**, 5923 (1983).
- [266] H. Muniekata, S. Murasato e H. Kukimoto, *Appl. Phys. Lett.* **37(6)**, 536 (1980).
- [267] R. Fang, Y. Song, W. Jiang e K. Yan, *J. Lumin.* **40&41**, 905 (1988).
- [268] I. Hirabayashi, K. Morigaki e S. Yamanaka, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60**, 645 (1983).
- [269] W. Czaja, K. Maschke e E. Merk, *J. Lumin.* **40&41**, 559 (1988).
- [270] K. Murayama, N. Katagiri, S. Miyazaki e M. Hirose, *Solid State Comm.* **111**, 693 (1999).
-

- [271] J. Bourgoin, M. Lanoo, *Point Defects in Semiconductors II: Experimental Aspects*, editado por Springer-Verlag, Berlin (1981).
- [272] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555 (1928).
- [273] Gerald Burns, em *Solid State Physics*, editado por Academic Press, United Kingdom Edition, cap. 10, pg. 252 (1990).
- [274] J.M. Ziman, *Models of Disorder*, editado por Cambridge University Press (1979).
- [275] N. E. Cusack, *The physics of structurally disordered materials*, editado por Adam Hilger, Bristol (1987).
- [276] P.W. Anderson, Phys. Rev. **109(5)**, 1492 (1958).
- [277] N.F. Mott, Phil. Mag. **19**, 835 (1969).
- [278] N.F. Mott, Phil. Mag. **22**, 7 (1970).
- [279] N.F. Mott, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13**, 5433 (1980).
- [280] D.J. Dustan, *Solid State Comm.* **43(5)**, 341 (1982).
- [281] D.J. Dustan, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **30**, L419 (1982).
- [282] G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks e Y. Goldstein, Phys. Rev. Lett. **47(20)**, 1480 (1981).
- [283] C.M. Soukolis, M.H Cohen e E.N. Economou, Phys. Rev. Lett. **53**, 616 (1984).
- [284] *Handbook of Mathematical Functions with formulas, graphs and mathematical tables*, editado por Milton Abramowitz e Irene A. Stegun, Dover Publications, Inc. New York (1970).
- [285] K. Maschke, E. Merk e W. Czaja, J. Non-Cryst. Solid. **77&78**, 687 (1985).
- [286] K. Maschke, E. Merk e W. Czaja, Philosophical Mag. **56(4)**, 457 (1987).
- [287] D. Monroe, Phys. Rev. Lett. **54(2)**, 146 (1985).
- [288] C. Tsang e R.A. Street, Phys. Rev. B **19**, 3027 (1979).
- [289] J. Becquerel, Phys. Z **8** 632 (1908).
- [290] C.K. Jörgensen, J. Iborg. Nuclear Chem. **1**, 30 (1955).
- [291] S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth*, editado por John Wiley.
- [292] B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earth Compounds*, editado por John Wiley.
- [293] H. Bethe, Ann. Physik (Leipzig) **3**, 133 (1929) - traduzido para Splitting Terms in Crystals, editado por Consultants Bureau, New York (1958).

-
- [294] E.U. Condom e G.H. Shortly, *The Theory of Atomic Spectra*, editado por Cambridge, University Press, NewCastle (1991).
- [295] I.I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions*, editado por McGraw-Hill, New York (1964).
- [296] M.M.F. Cunha, H.F. Brito, L.B. Zinner, G. Vicentini e A.B. Nascimento, *Coordination Chemistry Reviews* **119**, 1 (1992).
- [297] J.H. Van Vleck, *J. Phys. Chem.* **41**, 67 (1937).
- [298] M.F. Hazenkamp e G. Blasse, *Chem. Mater.* **2**, 105 (1990).
- [299] B.R. Judd, *Phys. Rev. B* **127**, 750 (1962).
- [300] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [301] O.L. Malta, S.J.L. Ribeiro, M. Faucher e P. Porcher, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 587 (1991).
- [302] O.L. Malta, M.A. Couto dos Santos, L.C. Thompson e N.K. Ito *J. Lumin.* **69**, 77 (1996).
- [303] C.K Jörgensen e B.R. Judd, *Mol. Phys.* **8**, 281 (1945).
- [304] Renata Reisfeld e Christian K. Jørgensen, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **58(9)**, editado por K.A. Gschneidner Jr. e L. Eyring, Elsevier Science Publishers (1987).
- [305] C.K Jörgensen, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1**, 301 (1995).
- [306] C.K Jörgensen, *Orbitals in Atoms and Molecules*, editado por Academic Press, London (1962).
- [307] R.M. MacFarlane e R.M. Shelby, *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions*, editado por A.A. Kaplyanskii e R.M. MacFarlane, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1987).
- [308] C.I. Chao e S.A. Chen, *Appl. Phys. Lett* **73**, 426 (1998).
- [309] S. Tash, E.J.W. List, O. Ekstrm, W. Graupner, G. Leising, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf e K. Millen, *Appl. Phys. Lett* **71**, 2883 (1997).
- [310] J. Kido, M. Kimura e K. Nagai, *Science* **267**, 1332 (1995).
- [311] F. Hide, M.A. Díaz-Gracia, B.J. Schwartz, M.R. Anderson, Q. Pei e A.J. Heeger, *Science* **273**, 1883 (1996).
- [312] F. Hide, P. Kozody, S.P. DenBaars e A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett* **70**, 2664 (1997).
-

- [313] M. Isakawi, J. Kuraki e S. Ito, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **13**, 587 (1998).
- [314] M.D. McGhee, T. Bergstedt, C. Zhang, A.P. Saab, M.B. O'Regan, G.C. Bazan, V.I. Srdanov e A.J. Heeger, *Adv. Mat.* **11**, 1349 (1999).
- [315] W. De W. Horrocks Jr. e D.R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* **17**, 101 (1979).
- [316] W. De W. Horrocks Jr. e D.R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.* **14**, 384 (1981).
- [317] Renata Reisfeld e Christian K. Jørgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths*, editado por Springer Verlag, New York (1977).
- [318] L.D. Carlos e A.L. Videira, *J. Chem. Phys.* **101**, 8827 (1994).
- [319] R. Reisfeld, E. Greenberg, R.N. Brown, M.G. Drexhage e C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 91 (1983).
- [320] S.T. Frey e W. De W. Horrocks Jr., *Inorg. Chim. Acta* **229**, 383 (1995).
- [321] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **38**, 2171 (1963).
- [322] L.D. Carlos e A.L. Videira, *Phys. Rev. B* **49**, 11721 (1994).
- [323] L.D. Carlos, M. Assunção e L. Alcácer, *J. Mater. Res.* **10**, 202 (1995).
- [324] L.D. Carlos, A.L. Videira, M. Assunção e L. Alcácer, *Electroch. Acta* **40**, 2143 (1996).
- [325] V. Di Noto, M. Bettinelli, M. Furlani, S. Lavina e M. Vidali, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 257 (1996).
- [326] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr. e F.S. Farias Jr., *J. Lumin.* **75**, 255 (1997).
- [327] W.T. Carnall, H. Crosswhite e H.M. Crosswhite, *Energy structure and transitions probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory Report (1977).
- [328] R. W. Hunt, em *Measuring Colour*, editado por Ellis Horwood Series em Applied Science and Industrial Technology, John Willey & Sons, New York (1987).
- [329] D. B. Judd e G. Wysocki, em *Color in Business, Science and Industry*, editado por John Willey & Sons, New York (1963).
- [330] K. Narisada e S. Kanaya, em *Phosphor Handbook*, editado por S. Shionoya e W. M. Yen, CRC press, Boca Raton, (1999).
- [331] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, C. De Mello Donegá e S. Alves Jr., *Chem. Phys. Lett.* **282**, 233 (1998).
- [332] Y. Han, J. Lin e H. Zhang, *Mater. Lett.* **54**, 389 (2002).

[333] E. Cordoncillo, F.J. Guaita, P. Escribano, C. Philippe, B. Viana e C. Sanchez, *Opt. Mater.* **18**, 309 (2001).